

# Propiedades ópticas y de transporte en óxidos ternarios con defectos estructurales.

Álvaro María de Egaña Gullón

en cumplimiento parcial de los requisitos para el grado de Doctor en  
Ciencia e Ingeniería de Materiales

Universidad Carlos III de Madrid

Directores:

Juan Enrique Muñoz-Santiuste

Miguel Tardío López

Tutor:

Juan Enrique Muñoz-Santiuste

Esta tesis se distribuye bajo licencia “Creative Commons **Reconocimiento – No Comercial – Sin Obra Derivada**”.



A Marta.  
A mi familia.





## AGRADECIMIENTOS

Por fin uno se pone a escribir las últimas páginas de la tesis, y no deben faltar los agradecimientos a todas esas personas que han formado parte de esta etapa y me han ayudado de alguna manera a llegar al final.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directores de tesis, a Juan Enrique Muñoz y a Miguel Tardío. Gracias por vuestro apoyo y ayuda constante, por las charlas sobre “física de andar por casa”, por enseñarme a medir y a interpretar los resultados, por todas las enseñanzas y por vuestra paciencia conmigo, sobre todo durante la redacción de esta memoria.

A Eugenio Cantelar por todas las medidas de vidas medias, tus amplios conocimientos sobre el  $\text{Er}^{3+}$  y la ayuda brindada, gracias por tener la puerta siempre abierta. A Mariola Ramírez y Gines Lifante, gracias por ayudarme con las medidas y enseñarme nuevas técnicas.

A Camen de la Torre y Alejandro Várez del departamento de Ciencia e Ingeniería de materiales de la UC3M. Gracias la ayuda con la preparación de las muestras y los conocimientos transmitidos. A Berna Serrano y Juan Carlos Cabanelas por brindarme la oportunidad de utilizar el fluorímetro.

A Victoria Tormo y José Olivares, gracias por vuestra ayuda con la implantación de las muestras.

A todos los integrantes del departamento de física, profesores y compañeros nuevos y antiguos, gracias haberme acogido y tener siempre palabras amables conmigo.

Gracias a todos mis amigos de hockey, por todos esos entrenamientos juntos, los viajes, torneos y por vuestro interés diario en saber cuándo voy a terminar la tesis... Por fin podré deciros que ya he lo he hecho.

No puedo olvidarme de Marta, gracias por estar siempre ahí, por escucharme, aunque no tuvieses ni idea de lo que te estaba hablando, por tu sonrisa constante, tu apoyo y tus ganas de

hacerme feliz, de una manera u otra siempre consigues hacerme sonreír. Gracias por tu paciencia durante estos años, en breve podremos hacer ese viaje que tanto deseamos.

Por último, agradecer a mi madre por todo lo que me ha dado y enseñarme ante todo a razonar, y a toda mi familia, sin vuestra ayuda nunca habría podido llegar hasta aquí. Gracias por todo.

## CONTENIDOS PUBLICADOS.

- A. Egaña, C. de la Torre Gamarra, M. Tardío, A. Várez, J.E. Muñoz-Santiuste, Structural, morphology and luminescence study of Er<sup>+3</sup>-doped garnet-type Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> electrolytes as a potential new phosphor, *Ceramics International* 44 (15), 18969-18977 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.136>.

Este elemento está parcialmente incluido en la tesis en el Capítulo 4. El material de esta fuente incluido en la tesis no está señalado por medios tipográficos ni referencias.

- A. Egaña, M. Tardío, C. de la Torre Gamarra, A. Várez, E. Cantelar, J.E. Muñoz-Santiuste, Spectroscopy and Judd-Ofelt analysis of Er<sup>3+</sup> ions in Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> garnet-type ceramic powder, *Journal of Luminescence* 202, 232-238 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.068>.

Este elemento está parcialmente incluido en la tesis en el Capítulo 4. El material de esta fuente incluido en la tesis no está señalado por medios tipográficos ni referencias.

- A. Egaña, V. Tormo-Márquez, A. Torrente, J.E. Muñoz-Santiuste, J. Olivares, M. Tardío, Swift heavy ion irradiation induces enhancement in electrical conductivity of LiTaO<sub>3</sub> and LiNbO<sub>3</sub> crystals, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 435, 152-156 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.11.010>.

- M. Tardío, A. Egaña, R. Ramírez, J.E. Muñoz-Santiuste, E. Alves, Anisotropy of electrical conductivity in dc due to intrinsic defect formation in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal implanted with Mg ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 379, 91-94 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.04.012>.

Estos dos elementos están parcialmente incluidos en la tesis en el Capítulo 7. El material de esta fuente incluido en la tesis no está señalado por medios tipográficos ni referencias.

## CONTENIDOS ENVIADOS PARA PUBLICACIÓN.

- A. Egaña, M. Tardío, E. Cantelar, J.E. Muñoz-Santiuste, Synthesis and luminescence properties of  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  ceramic powder, Journal of Rare Earths (JRE\_2019\_75).

Este elemento está parcialmente incluido en la tesis en el Capítulo 5. El material de esta fuente incluido en la tesis no está señalado por medios tipográficos ni referencias.

Índice .....	vii
Lista de figuras.....	xi
Lista de tablas.....	xviii
Resumen .....	xix
<b>Capítulo 1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1. Descripción del trabajo .....	3
<b>Capítulo 2. El Er<sup>3+</sup>, propiedades espectroscópicas. ....</b>	<b>5</b>
2.1. Interacción de la radiación con la materia.....	5
2.1.1. Introducción.....	5
2.1.2. Interacción radiación - materia. ....	7
2.1.3. La notación espectroscópica para los niveles de energía.....	11
2.1.4. Impurezas en matrices cristalinas. ....	13
2.1.5. El efecto de la red. ....	14
Ley del Gap .....	14
Transferencia de carga.....	16
2.2. Lantánidos o tierras raras.....	17
2.2.1. Teoría de Judd-Ofelt .....	20
2.2.2. Transferencia de energía .....	27
2.2.3. Up-conversion.....	30
2.3. El ion Er <sup>3+</sup> como centro activo.....	31
2.3.1. Principales emisiones infrarrojas.....	32
2.3.2. Principales emisiones visibles.....	34
<b>Capítulo 3. Técnicas experimentales.....</b>	<b>37</b>
3.1. Síntesis de materiales .....	37
3.2. Caracterización microestructural.....	38
3.2.1. Difracción de rayos X ( <i>X-Ray Diffraction</i> XRD) .....	38
3.3. Caracterización morfológica .....	39
3.3.1. Microscopía electrónica de barrido MEB ( <i>Scanning Electron Microscope</i> SEM).....	39
3.4. Caracterización eléctrica .....	41
3.4.1. Medidas de conductividad eléctrica en corriente continua .....	41

Fabricación de contactos eléctricos.....	44
Tipos de contactos eléctricos en materiales aislantes.....	45
3.4.2. Espectroscopía de impedancia eléctrica .....	46
<b>3.5. Caracterización óptica.....</b>	<b>57</b>
3.5.1. Pellets KBr.....	57
3.5.2. Absorción óptica .....	60
Espectroscopía de transformada de Fourier.....	61
3.5.3. Espectroscopía de luminiscencia y medida de vidas medias.....	62
3.5.4. Espectroscopía de excitación.....	64
3.5.5. Otras técnicas: medida de resonancias con acoplo de prisma.....	65
<b>Capítulo 4. Sistema <math>\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}</math> .....</b>	<b>67</b>
4.1. Introducción .....	67
4.2. Preparación de muestras .....	71
4.3. Resultados.....	72
4.3.1. Caracterización microestructural .....	72
4.3.2. Análisis morfológico .....	76
4.3.3. Caracterización eléctrica.....	78
4.3.4. Caracterización óptica .....	83
Espectroscopia infrarroja de Transformada de Fourier.....	83
Espectroscopía de absorción óptica .....	84
Espectroscopía de luminiscencia .....	87
Espectroscopía de excitación.....	90
Espectroscopía de luminiscencia no lineal (upconversion) .....	92
Análisis de vidas medias .....	97
Análisis Judd-Ofelt .....	99
Ley del Gap .....	107
4.4. Conclusiones .....	108
<b>Capítulo 5. Sistema <math>\text{La}_3\text{NbO}_7:\text{Er}^{3+}</math> .....</b>	<b>111</b>
5.1. Introducción .....	111
5.2. Preparación de muestras .....	112
5.3. Resultados.....	113
5.3.1. Caracterización microestructural .....	113
5.3.2. Análisis morfológico .....	116
5.3.3. Caracterización óptica .....	119

Espectroscopía de absorción óptica .....	119
Espectroscopía de luminiscencia .....	120
Espectroscopía de excitación .....	123
Espectroscopía de luminiscencia no lineal (up-conversion) .....	125
Caracterización termométrica .....	129
Análisis de vidas medias .....	131
<b>5.4. Conclusiones .....</b>	<b>134</b>
<b>Capítulo 6. Sistema <math>\text{La}_2\text{LiNbO}_6</math>: <math>\text{Er}^{3+}</math> .....</b>	<b>137</b>
<b>6.1. Introducción .....</b>	<b>137</b>
<b>6.2. Preparación de muestras .....</b>	<b>139</b>
<b>6.3. Resultados.....</b>	<b>140</b>
6.3.1. Caracterización microestructural .....	140
6.3.2. Análisis morfológico .....	144
6.3.3. Caracterización óptica .....	147
Espectroscopía de absorción óptica .....	147
Espectroscopía de luminiscencia .....	147
Espectroscopía de excitación.....	153
Espectroscopía de luminiscencia no lineal (upconversion) .....	156
Análisis de vidas medias .....	159
<b>6.4. Conclusiones .....</b>	<b>161</b>
<b>Capítulo 7. Sistemas monocristalinos irradiados con iones. ....</b>	<b>165</b>
<b>7.1. Introducción al daño por irradiación.....</b>	<b>165</b>
<b>7.2. <math>\text{LiNbO}_3</math> y <math>\text{LiTaO}_3</math> implantados con iones bromo.....</b>	<b>168</b>
7.2.1. Introducción y estructura cristalina.....	168
7.2.2. Preparación de muestras.....	170
7.2.3. Resultados .....	170
Caracterización óptica .....	170
Caracterización eléctrica.....	172
7.2.4. Conclusiones.....	179
<b>7.3. <math>\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3</math> implantado con iones magnesio.....</b>	<b>180</b>
7.3.1. Introducción y estructura cristalina.....	180
7.3.2. Preparación de muestras.....	181
7.3.3. Resultados .....	182
Caracterización óptica .....	182

Caracterización eléctrica.....	186
7.3.4. Conclusiones.....	189
<b>Conclusiones.....</b>	<b>191</b>
<b>Líneas futuras de investigación .....</b>	<b>195</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>197</b>
<b>Anexo. Archivos .cif de los sistemas <math>\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}</math>, <math>\text{La}_3\text{NbO}_7</math> y <math>\text{La}_2\text{LiNbO}_6</math> .....</b>	<b>211</b>



## Lista de figuras

Figura 2-1. Esquema de la radiación incidente y transmitida en una muestra de espesor $d$ .	8
Figura 2-2. Esquema del solapamiento entre un nivel electrónico y una banda de transferencia de carga.	16
Figura 2-3. Apantallamiento de los electrones de la capa $4f$ provocado por las capas $5s$ y $5p$ .	18
Figura 2-4. Diagrama de estados de energía de los iones lantánidos trivalentes en tricloruro de lantano [5]...	19
Figura 2-5. Procesos de transferencia de energía a) resonante y b) asistida por fonones.	28
Figura 2-6. Procesos de transferencia de energía entre iones; a) difusión y b) relajación cruzada.	29
Figura 2-7. Diferentes mecanismos de conversión de energía involucrando a dos fotones; a) dos transferencias consecutivas (ETU) $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ : $\text{YF}_3$ $\eta \sim 10 - 3$ , b) absorción de estados excitados (ESA) $\text{Er}^{3+}$ : $\text{SrF}_2$ $\eta \sim 10 - 5$ , c) transferencia cooperativa $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ : $\text{YF}_3$ $\eta \sim 10 - 6$ , d) luminiscencia cooperativa $\text{YbPO}_4$ $\eta \sim 10 - 8$ y d) absorción de dos fotones de excitación $\text{Eu}^{2+}$ : $\text{CaF}_2$ $\eta \sim 10 - 13$ [14].	30
Figura 2-8. Intensidad de emisión frente al tiempo de secado (mayor tiempo equivale a menor humedad relativa en la muestra) medido para una muestra de $\text{Li}_5\text{La}_{2.95}\text{Er}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ bajo excitación directa en 270 nm.	32
Figura 2-9. Principales niveles energéticos del $\text{Er}^{3+}$ .	33
Figura 2-10. Principales emisiones del $\text{Er}^{3+}$ .	36
Figura 3-1. Circuito esquemático del montaje para las medidas de conductividad en muestras irradiadas con 3 resistencias en paralelo, una asociada al bulk, otra a la capa irradiada y otra al portamuestras.	42
Figura 3-2. Tubo de cuarzo con el porta muestras y termopar acoplados para las medidas eléctricas en corriente continua.	43
Figura 3-3. Detalle del portamuestras utilizado en las medidas eléctricas en corriente continua. Los electrodos de platino están colocados sobre las piezas de macor, con una móvil con tornillos para fijar la muestra.	43
Figura 3-4. Ejemplo de representación de una impedancia que puede ser modelada por el circuito mostrado en la parte superior.	48
Figura 3-5. Esquema del circuito sugerido para conductores iónicos con tres elementos de fase constante asociados al bulk, borde de grano y electrodo.	55
Figura 3-6. Porta muestras utilizado para las medidas eléctricas en corriente alterna.	56
Figura 3-7. Detalle de los electrodos del porta muestras utilizado para las medidas eléctricas en corriente alterna.	56
Figura 3-8. Detalle de los pellets de KBr fabricados para las medidas ópticas.	57
Figura 3-9. Espectro de transmisión del KBr en la franja visible e infrarroja.	58
Figura 3-10. Espectro de emisión del KBr bajo excitación con luz ultravioleta (270 nm).	59
Figura 3-11. Espectro de emisión de un pellet de KBr con $\text{Er}_2\text{O}_3$ junto con un espectro de absorción de un pellet con $\text{Er}_2\text{O}_3$ para comparar.	59
Figura 3-12. Esquema de funcionamiento del espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 19.	61
Figura 3-13. Esquema de funcionamiento del espectrofotómetro de transformada de Fourier.	62
Figura 3-14. Respuesta de los detectores del sistema de luminiscencia láser de la UC3M.	63
Figura 3-15. Fotografía del haz de luz ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) reflejado en la superficie de una guía de onda donde se observan las finas líneas negras correspondientes a los modos acoplados dentro de la guía (parte superior), y	

las gruesas líneas negras correspondientes a las resonancias resultantes del patrón de interferencias (parte inferior).....	65
Figura 3-16. Esquema de la reflexión múltiple en la medida de resonancias, $n_p$ , $n_i$ , $n_s$ , son los índices de refracción del prisma, de la capa de índice inferior y del substrato cristalino respectivamente.....	65
Figura 4-1. Esquema de la evolución de las baterías.....	67
Figura 4-2. Estructura cúbica del $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ . Las esferas rojas representan el $\text{Li}^+$ , las azules los iones $\text{La}^{3+}$ y los octaedros verdes representan $\text{NbO}_6$ .....	68
Figura 4-3. Valores de la constante dieléctrica a) real y b) imaginaria calculados para el $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ . ....	69
Figura 4-4. Valores del índice de refracción del $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ en función de la longitud de onda. En círculos negros los valores calculados a partir de la constante dieléctrica compleja, en cuadrados rojos los valores obtenidos mediante el ajuste por mínimos cuadrados. La línea de puntos representa el valor de $n=2.003$ que se usará en el cálculo de Judd-Ofelt. ....	71
Figura 4-5. Esquema de la ruta cerámica seguida para obtener $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ .....	72
Figura 4-6. Patrones de difracción de rayos X a partir de muestras en polvo de $\text{Li}_5\text{La}_{3-x}\text{Er}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ a) $x= 0.005$ , b) $x= 0.01$ , c) $x= 0.05$ , d) $x= 0.5$ y e) $x= 1$ . Los picos marcados con “+” corresponden al $\text{Er}_2\text{O}_3$ .....	73
Figura 4-7. Refinamiento Rietveld del patrón de difracción de rayos X perteneciente a la muestra $\text{Li}_5\text{La}_{2.95}\text{Er}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ . La línea negra es el ajuste obtenido entre los valores calculados y los valores experimentales (círculos). El valor residual entre los datos calculados y experimentales se muestra debajo en azul. Las líneas verticales verdes corresponden a las posiciones de Bragg.....	74
Figura 4-8. Imagen SEM correspondiente a la muestra $\text{Li}_5\text{La}_{2.99}\text{Er}_{0.01}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ donde podemos apreciar una única fase.....	77
Figura 4-9. Imagen SEM de la microestructura de la muestra $\text{Li}_5\text{La}_{2.5}\text{Er}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ BSE 2500x (parte superior) y análisis EDS de las zonas marcadas como a) $\text{Er}_2\text{O}_3$ segregado y b) fase granate (parte inferior). ....	77
Figura 4-10. Circuito equivalente asociado a la impedancia de la muestra $\text{Li}_5\text{La}_2\text{ErNb}_2\text{O}_{12}$ a 25 °C. ....	78
Figura 4-11. Diagrama de Nyquist para la muestra $\text{Li}_5\text{La}_2\text{ErNb}_2\text{O}_{12}$ a temperatura ambiente.....	79
Figura 4-12. Diagrama de Nyquist para la muestra $\text{Li}_5\text{La}_2\text{ErNb}_2\text{O}_{12}$ a temperaturas comprendidas entre 125 y 275°C.....	79
Figura 4-13. Circuito equivalente asociado a la impedancia de la muestra $\text{Li}_5\text{La}_2\text{ErNb}_2\text{O}_{12}$ para temperaturas comprendidas entre 125 y 275 °C. ....	80
Figura 4-14. Diagrama de Nyquist para la muestra $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ a temperatura ambiente.....	81
Figura 4-15. Diagrama de Nyquist para la muestra $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ a temperaturas comprendidas entre 125 y 275°C.....	81
Figura 4-16. Representación Arrhenius de la conductividad total del $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (cuadrados) y $\text{Li}_5\text{La}_2\text{ErNb}_2\text{O}_{12}$ (círculos).....	83
Figura 4-17. Espectro de absorción infrarroja mediante transformada de Fourier donde se observa una muestra en pellet sin eliminar la humedad residual, otra calentada para eliminar la humedad y un pellet de KBr como referencia. ....	84
Figura 4-18. Espectro de absorción obtenido para a) pellet de KBr con $\text{Er}_2\text{O}_3$ , b) pellet de KBr con $\text{Li}_5\text{La}_2\text{ErNb}_2\text{O}_{12}$ y c) polvo de $\text{Li}_5\text{La}_2\text{ErNb}_2\text{O}_{12}$ sobre un substrato de cristal. El pellet de $\text{Er}_2\text{O}_3$ se muestra con	

<i>finés comparativos. El recuadro muestra la absorción integrada de la banda <math>^2H_{11/2}</math> en función de la concentración de erbio.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 4-19. Espectro de absorción a 10 K centrado en la banda <math>^2H_{11/2}</math> para <math>Li_5La_3Nb_2O_{12}</math> con distintas concentraciones de erbio y <math>Er_2O_3</math> como comparación.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 4-20. Espectro de fotoluminiscencia de LLNG:Er (<math>x= 0.01, 0.05, 0.5</math> y <math>1</math>) excitado a 270 nm. El recuadro muestra la intensidad de emisión total (área debajo de la curva) para los multipletes <math>^2H_{11/2} \rightarrow ^4S_{3/2}</math> y <math>^4I_{13/2}</math> en función de la concentración nominal de erbio en las muestras. ....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 4-21. Cambio en la forma de las líneas de emisión a) <math>^2H_{11/2} \rightarrow ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}</math>, b) <math>^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}</math>, c) <math>^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}</math> y d) <math>^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}</math> en las muestras <math>x= 0.05</math> y <math>x= 0.5</math> debido a la presencia de <math>Er_2O_3</math> segregado. ....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 4-22. Espectro de excitación recogido en 660 nm en función de la concentración nominal de erbio en las muestras. Se utilizó una configuración de reflexión directa en la medida, por ello se omite una zona en el eje X para evitar la luz de excitación del segundo armónico <math>2\omega</math>. ....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 4-23. Espectro de fotoluminiscencia upconvertida del LLNG:Er (<math>x= 0.05</math>) bajo excitación infrarroja con un diodo láser de 980 nm. ....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 4-24. Espectro de fotoluminiscencia del LLNG:Er (<math>x= 0.05</math>) bajo excitación infrarroja con un diodo láser de 980 nm. ....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 4-25. Emisión total en función de la potencia del diodo para la muestra LLNG:Er (<math>x= 0.05</math>) correspondiente a los multipletes <math>^2H_{11/2} \rightarrow ^4S_{3/2}</math>, <math>^4F_{9/2}</math> y <math>^4I_{13/2}</math>. ....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 4-26. Esquemas sugeridos para los procesos de upconversion para la emisión a) roja y b) verde. ....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 4-27. Evolución temporal de la luminiscencia correspondiente a las bandas de emisión <math>^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}</math> y <math>^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}</math>. Las medidas se recogieron en 980 nm y 1531 nm respectivamente, bajo excitación pulsada en 532 nm, para la muestra <math>x= 0.05</math>. ....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 4-28. Evolución temporal de la luminiscencia correspondiente a las bandas de emisión <math>^2H_{11/2} \rightarrow ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}</math> (valor medio). La medida se recogió en 550 nm bajo excitación pulsada en 532 nm, para la muestra <math>x= 0.05</math>. ....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 4-29. Espectro de absorción de la muestra LLNG:Er (<math>x= 0.05</math>) en la franja visible. ....</i>	<i>99</i>
<i>Figura 4-30. Espectro Raman obtenido para la muestra LLNG:Er (<math>x= 0.05</math>) usando una longitud de onda de excitación de 488 nm. ....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 4-31. Valores relativos de la intensidad de línea experimental y calculada obtenidos para a) un índice de refracción variable y b) un índice de refracción constante (<math>n= 2.003</math>) ....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 4-32. Probabilidades de desexcitación no radiativa frente al gap energético respecto al estado excitado inferior. En negro los puntos calculados para el LLNG:Er<sup>3+</sup>, los puntos rojos corresponden a valores calculados por O. Toma y S. Georgescu [84]. ....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 5-1. Estructura cristalina del <math>La_3NbO_7</math>. Los iones La1 corresponde a la coordinación VIII y los La2 a la coordinación VII. ....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 5-2. Esquema de la ruta cerámica seguida para obtener <math>La_3NbO_7</math>. ....</i>	<i>113</i>
<i>Figura 5-3. Patrones de difracción de rayos X a partir de muestras en polvo de <math>La_3NbO_7</math> a) <math>x= 0.01</math>, b) <math>x= 0.05</math> y c) <math>x= 0.1</math>. Los picos marcados con “+” corresponden al <math>La_2O_3</math> y los marcados con “*” corresponden al <math>LaNbO_4</math>. ....</i>	<i>114</i>

Figura 5-4. Refinamiento Rietveld del patrón de difracción de rayos X perteneciente a la muestra $\text{La}_{2.95}\text{Er}_{0.05}\text{NbO}_7$ . La línea negra corresponde al ajuste obtenido entre los valores calculados y los valores experimentales (círculos). El valor residual del ajuste se muestra debajo en azul. Las líneas verticales corresponden a las posiciones de Bragg del $\text{La}_3\text{NbO}_7$ , $\text{LaNbO}_4$ y $\text{La}_2\text{O}_3$ (de arriba a abajo).....	115
Figura 5-5. Imagen SEM correspondiente a la muestra $\text{La}_{2.99}\text{Er}_{0.01}\text{NbO}_7$ . ....	117
Figura 5-6. Imagen BSE de la muestra $x=0.01$ donde podemos apreciar las tres fases presentes en la muestra: (1) $\text{La}_3\text{NbO}_7$ , (2) $\text{LaNbO}_4$ y (3) $\text{La}_2\text{O}_3$ . ....	117
Figura 5-7. Análisis EDS de las zonas marcadas como (1) $\text{La}_3\text{NbO}_7$ y (2) $\text{LaNbO}_4$ en la figura 5-6. ....	118
Figura 5-8. Espectro de absorción de la muestra $\text{La}_{2.95}\text{Er}_{0.05}\text{NbO}_7$ en la franja visible del espectro. ....	119
Figura 5-9. Espectro de fotoluminiscencia en la zona visible-NIR del espectro correspondiente al $\text{La}_3\text{NbO}_7$ ( $x=0.01, 0.05$ y $0.1$ ) excitando en $520\text{ nm}$ . ....	121
Figura 5-10. Espectro de fotoluminiscencia en la zona infrarroja del espectro correspondiente al $\text{La}_3\text{NbO}_7$ ( $x=0.01, 0.05$ y $0.1$ ) excitando en $520\text{ nm}$ . ....	121
Figura 5-11. Esquema de niveles con los mecanismos de luminiscencia propuestos mediante excitación continua con diodo láser en $520\text{ nm}$ . ....	122
Figura 5-12. Espectro de fotoluminiscencia visible excitando en $488\text{ nm}$ con luz pulsada (línea punteada) y continua (línea sólida). ....	123
Figura 5-13. Espectro de excitación recogido en $660\text{ nm}$ en función de la concentración nominal de erbio en las muestras. Se utilizó una configuración de reflexión directa en la medida, por ello se omite la zona centrada en $330\text{ nm}$ para evitar la luz de excitación del segundo armónico. ....	124
Figura 5-14. Espectros de fotoluminiscencia bajo excitación selectiva en las dos bandas de transferencia de carga centradas en $250\text{ nm}$ y $290\text{ nm}$ . ....	125
Figura 5-15 Espectro de fotoluminiscencia upconvertida en la franja visible de la muestra $\text{La}_{2.99}\text{Er}_{0.01}\text{NbO}_7$ bajo excitación infrarroja con un diodo láser de $980\text{ nm}$ . ....	127
Figura 5-16. Espectro de fotoluminiscencia en la franja infrarroja de la muestra $\text{La}_{2.99}\text{Er}_{0.01}\text{NbO}_7$ bajo excitación con un diodo láser de $980\text{ nm}$ . ....	127
Figura 5-17. Emisión total en función de la potencia del diodo para la muestra $\text{La}_{2.99}\text{Er}_{0.01}\text{NbO}_7$ correspondiente a los multipletes $^2\text{H}_{11/2}$ , $^4\text{S}_{3/2}$ , $^4\text{F}_{9/2}$ y $^4\text{I}_{13/2}$ . ....	128
Figura 5-18. Esquema sugerido del proceso de up-conversion para la emisión roja en el $\text{La}_3\text{NbO}_7\text{:Er}^{3+}$ . ....	129
Figura 5-19. Espectros de luminiscencia de la muestra $\text{La}_{2.9}\text{Er}_{0.1}\text{NbO}_7$ como funciones de la temperatura desde $295\text{ K}$ hasta $523\text{ K}$ bajo excitación continua en $975\text{ nm}$ . ....	130
Figura 5-20. a) FIR experimental (cuadrados) y sensibilidad relativa (línea azul) obtenida para la muestra $\text{La}_{2.9}\text{Er}_{0.1}\text{NbO}_7$ a partir de la emisión de las bandas asociadas a las transiciones $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ y $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . b) Incertidumbre en la temperatura. ....	131
Figura 5-21. Evolución temporal de la luminiscencia correspondiente a la banda de emisión $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ recogida en $1543\text{ nm}$ bajo excitación pulsada en $532\text{ nm}$ , para las muestras $\text{La}_3\text{NbO}_7\text{:Er}^{3+}$ ( $x=0.01, 0.05$ y $0.1$ ). ....	132
Figura 5-22. Evolución temporal de la luminiscencia correspondiente a la banda de emisión $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (valor medio) recogida en $980\text{ nm}$ bajo excitación pulsada en $532\text{ nm}$ , para las muestras $\text{La}_3\text{NbO}_7\text{:Er}^{3+}$ ( $x=0.01, 0.05$ y $0.1$ ). ....	132

<i>Figura 5-23. Evolución temporal de la luminiscencia correspondiente a la banda de emisión <math>^2H_{11/2}: ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}</math> recogida en 551 nm bajo excitación pulsada en 532 nm, para las muestras <math>La_3NbO_7: Er^{3+}</math> (<math>x= 0.01, 0.05</math> y <math>0.1</math>).</i>	133
<i>Figura 6-1. Estructura cristalina del <math>La_2LiNbO_6</math>.</i>	138
<i>Figura 6-2. Esquema de la ruta cerámica seguida para obtener <math>La_2LiNbO_6</math>.</i>	139
<i>Figura 6-3. Patrones de difracción de rayos X a partir de muestras en polvo de <math>La_2LiNbO_6</math> a) <math>x= 0</math>, b) <math>x= 0.001</math>, c) <math>x= 0.005</math>, d) <math>x= 0.01</math>, e) <math>x= 0.05</math> y f) <math>x= 0.1</math>. Los picos marcados con “+” corresponden a las fases secundarias presentes <math>LaNbO_4</math> y <math>La_3NbO_7</math>.</i>	141
<i>Figura 6-4. Refinamiento Rietveld del patrón de difracción de rayos X perteneciente a la muestra <math>La_{1.995}Er_{0.005}LiNbO_6</math>. La línea negra corresponde al ajuste obtenido entre los valores calculados y los valores experimentales (círculos): El valor residual del ajuste se muestra en azul en la parte inferior. Las líneas verticales corresponden a las posiciones de Bragg de <math>La_2LiNbO_6</math>, <math>La_3NbO_7</math> y <math>LaNbO_4</math> (de arriba a abajo). ...</i>	141
<i>Figura 6-5. Intensidad total de los picos de difracción correspondientes a las fases secundarias en función de la concentración nominal de erbio en las muestras.</i>	143
<i>Figura 6-6. Imagen SEM correspondiente a la muestra <math>La_{1.99}Er_{0.01}LiNbO_6</math> donde se puede observar una buena cohesión entre los granos.</i>	144
<i>Figura 6-7. Imagen BSE de la muestra <math>La_{1.99}Er_{0.01}LiNbO_6</math> (<math>x=0.01</math>) donde se pueden apreciar tres fases: (1) <math>LaNbO_4</math>, (2) <math>La_3NbO_7</math> y (3) <math>La_2LiNbO_6</math>.</i>	145
<i>Figura 6-8. Imagen BSE en detalle donde se aprecian con claridad las tres fases. Los granos blancos (1) más pequeños corresponden al <math>LaNbO_4</math>. Los granos más grandes alrededor de los anteriores con manchas más oscuras (2) corresponden al <math>La_3NbO_7</math> y el resto de los granos de tamaños más parecidos a la fase principal de la perovskita.</i>	145
<i>Figura 6-9. Espectro de fotoluminiscencia en la zona visible-NIR del espectro obtenido en las muestras de <math>La_2LiNbO_6</math> (<math>x= 0.001, 0.005, 0.01</math> y <math>0.05</math>) bajo excitación continua en 270 nm utilizando una lámpara de Hg-Xe. El recuadro muestra la intensidad de emisión total para los multipletes <math>^2H_{11/2}: ^4S_{3/2}</math> en función de la concentración nominal de erbio en las muestras.</i>	148
<i>Figura 6-10. Espectro de fotoluminiscencia en la zona infrarroja del espectro obtenido en las muestras de <math>La_2LiNbO_6</math> (<math>x= 0.001, 0.005, 0.01</math> y <math>0.05</math>) bajo excitación continua en 270 nm utilizando una lámpara de Hg-Xe.</i>	148
<i>Figura 6-11. Espectro de fotoluminiscencia en la zona visible-NIR del espectro obtenido en las muestras de <math>La_2LiNbO_6</math> (<math>x= 0.001, 0.005, 0.01</math> y <math>0.05</math>) bajo excitación continua en 520 nm.</i>	149
<i>Figura 6-12. Espectro de fotoluminiscencia en la zona NIR del espectro obtenido en las muestras de <math>La_2LiNbO_6</math> (<math>x= 0.001, 0.005, 0.01</math> y <math>0.05</math>) bajo excitación continua en 520 nm.</i>	150
<i>Figura 6-13. Espectro de emisión bajo excitación continua en 520 nm correspondiente a la transición <math>^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}</math> donde se observa un cambio en los picos de emisión conforme aumenta el contenido en erbio en las muestras.</i>	150
<i>Figura 6-14. Espectro de fotoluminiscencia en la zona visible-NIR del espectro obtenido en las muestras de <math>La_2LiNbO_6</math> (<math>x= 0.001, 0.005, 0.01</math> y <math>0.05</math>) bajo excitación continua en 488 nm.</i>	152
<i>Figura 6-15. Comparación de las emisiones normalizadas en la zona visible-NIR de la estructura granate y perovskita bajo excitación en 270 nm con la lámpara de Hg-Xe.</i>	153

Figura 6-16. Espectro de excitación recogido en 548 nm para la muestra $\text{La}_{1.99}\text{Er}_{0.001}\text{LiNbO}_6$ donde se aprecian las transiciones correspondientes al $\text{Er}^{3+}$ junto con una banda de transferencia de carga. ....	154
Figura 6-17. Espectro de excitación recogido en 710 nm para la muestra con $x=0.001$ . ....	155
Figura 6-18. Espectro de luminiscencia para una muestra sin erbio ( $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$ ) bajo excitación en 346 nm. ....	156
Figura 6-19. Espectro de fotoluminiscencia upconvertida en la franja visible de la muestra $\text{La}_{1.99}\text{Er}_{0.01}\text{LiNbO}_6$ bajo excitación con un diodo láser de 980 nm. ....	157
Figura 6-20. Espectro de fotoluminiscencia en la franja infrarroja de la muestra $\text{La}_{1.99}\text{Er}_{0.01}\text{LiNbO}_6$ bajo excitación con un diodo láser de 980 nm. ....	157
Figura 6-21. Emisión total en función de la potencia para la muestra $\text{La}_{1.99}\text{Er}_{0.01}\text{LiNbO}_6$ correspondiente a los multipletes $^2\text{H}_{11/2}$ , $^4\text{S}_{3/2}$ , $^4\text{F}_{9/2}$ y $^4\text{I}_{13/2}$ . ....	158
Figura 6-22. Evolución temporal de la luminiscencia correspondiente a la banda de emisión $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ en las muestras de $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$ con $x=0.001, 0.005, 0.01$ y $0.05$ . ....	159
Figura 6-23. Evolución temporal de la luminiscencia correspondiente a la banda de emisión $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ en las muestras de $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$ con $x=0.001, 0.005, 0.01$ y $0.05$ . ....	160
Figura 6-24. Evolución temporal de la luminiscencia correspondiente a la banda de emisión $^2\text{H}_{11/2}$ , $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ en las muestras de $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$ con $x=0.001, 0.005, 0.01, 0.05$ y $0.1$ . ....	161
Figura 7-1. Simulaciones mediante el programa SRIM de las trayectorias de los iones $\text{Br}^{7+}$ irradiados sobre una lámina de silicio para a) energías $<100$ keV y b) energías del orden de los MeV. ....	167
Figura 7-2. Estructura cristalina del niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ) ....	169
Figura 7-3. Medida del espesor de la capa amorfa a partir del método de resonancias con prisma acoplado. ....	171
Figura 7-4. Espectros de absorción para las muestras $\text{LiNbO}_3$ y $\text{LiTaO}_3$ irradiadas con iones Br de 40 MeV normalizados para una muestra virgen. ....	172
Figura 7-5. Curvas I-V del $\text{LiNbO}_3$ y $\text{LiTaO}_3$ sin irradiar medidas a $450^\circ\text{C}$ . ....	173
Figura 7-6. Representación Arrhenius de los valores de resistencia para las muestras sin irradiar de $\text{LiNbO}_3$ y $\text{LiTaO}_3$ medidas entre $300^\circ\text{C}$ y $600^\circ\text{C}$ . ....	174
Figura 7-7. Curvas I-V de las muestras $\text{LiNbO}_3$ y $\text{LiTaO}_3$ irradiadas con diferentes fluencias medidas a $40^\circ\text{C}$ . ....	175
Figura 7-8. Curvas I-V de las muestras irradiadas de $\text{LiNbO}_3$ y $\text{LiTaO}_3$ a $40^\circ\text{C}$ . ....	176
Figura 7-9. Curvas I-V de las muestras irradiadas de $\text{LiNbO}_3$ y $\text{LiTaO}_3$ a $140^\circ\text{C}$ . ....	176
Figura 7-10. Representación tipo Arrhenius de la resistencia de las muestras $\text{LiTaO}_3$ (parte superior) y $\text{LiNbO}_3$ (parte inferior) para las fluencias dadas. ....	178
Figura 7-11. Representación tipo Arrhenius de la conductividad de las muestras $\text{LiNbO}_3$ y $\text{LiTaO}_3$ irradiadas con iones Br de 40 MeV y una fluencia de $1 \times 10^{14}$ iones/ $\text{cm}^2$ . ....	179
Figura 7-12. Estructura cristalina del $\text{Al}_2\text{O}_3$ . ....	181
Figura 7-13. Espectros de absorción óptica de las muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3$ implantadas con iones Mg. Parte superior, eje c perpendicular a la cara implantada; a) B6, b) B3, c) B4 y d) B2. Parte inferior, eje c paralelo a la cara implantada; a) A6, b) A3, c) A2 y d) A4. También se muestran los espectros de las muestras antes de la implantación con el eje perpendicular (B0) y paralelo (A0) mostrado en línea discontinua e). ....	183

<i>Figura 7-14. Espectro de absorción de las muestras de <math>Al_2O_3</math> después de restar los espectros de absorción antes y después de la implantación. Parte superior: a) B6, b) A6, c) B3 y d) B3. Parte inferior: a) A4, b) B4 c) A2 y d) B2.</i>	185
<i>Figura 7-15. Curvas I-V a 185 °C de las muestras A2 (cuadrados) y B2 (círculos) implantadas con iones Mg de 50 keV de energía y fluencia de <math>1 \times 10^{15}</math> iones/cm<sup>2</sup>.</i>	186
<i>Figura 7-16. Curvas I-V a 185 °C de las muestras A6 (cuadrados) y B6 (círculos) implantadas con iones Mg de 100 keV de energía y fluencia de <math>1 \times 10^{16}</math> iones/cm<sup>2</sup>.</i>	187
<i>Figura 7-17. Representación tipo Arrhenius de la resistencia de las muestras de <math>Al_2O_3</math> para las energías y fluencias estudiadas.</i>	188

## Lista de tablas

Tabla 1. Estructura electrónica y radio iónico de los iones lantánidos trivalentes. Se simboliza mediante Xe la configuración electrónica del xenón ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ ). .....	17
Tabla 2. Valores del índice de refracción en función de la longitud de onda calculados a partir de la constante dieléctrica compleja. ....	70
Tabla 3. Distancias interatómicas para la solución sólida de $\text{Li}_5\text{La}_{3-x}\text{Er}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ( $0 < x \leq 0.05$ ) obtenidos a partir de los patrones de difracción de rayos X. (Grupo espacial Ia-3d) .....	74
Tabla 4. Resultados del refinamiento estructural de $\text{Li}_5\text{La}_{3-x}\text{Er}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ( $0 < x \leq 0.05$ ) obtenidos a partir de los patrones de difracción de rayos X. ....	75
Tabla 5. Valores calculados de la resistencia y capacidad de los circuitos equivalentes correspondiente a la muestra $\text{Li}_5\text{La}_2\text{ErNb}_2\text{O}_{12}$ . ....	80
Tabla 6. Valores calculados de la resistencia y capacidad de los circuitos equivalentes correspondiente a la muestra $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ . ....	82
Tabla 7. Intensidades de línea experimentales y teóricas obtenidas para el ion $\text{Er}^{3+}$ en $\text{Li}_5\text{La}_{2.95}\text{Er}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ . Los parámetros de Judd-Ofelt y rms están dados en unidades de $10^{-20} \text{ cm}^2$ . ....	103
Tabla 8. Probabilidades de transición eléctrica ( $A_{ed}$ ) y magnética ( $A_{md}$ ), vidas medias radiativas ( $\tau_R$ ) y branching ratios ( $\beta_{ij}$ ) para el ajuste con un índice de refracción variable. Solo se muestran las transiciones con branching ratios $> 1\%$ . ....	104
Tabla 9. Probabilidades de transición eléctrica ( $A_{ed}$ ) y magnética ( $A_{md}$ ), vidas medias radiativas ( $\tau_R$ ) y branching ratios ( $\beta_{ij}$ ) para el ajuste con un índice de refracción constante ( $n = 2.003$ ). Solo se muestran las transiciones con branching ratios $> 1\%$ . ....	105
Tabla 10. Valores de los parámetros de Judd-Ofelt para distintas matrices dopadas con $\text{Er}^{3+}$ . ....	106
Tabla 11. Resultados del refinamiento estructural de $\text{La}_3\text{NbO}_7$ ( $0 < x \leq 0.1$ ) obtenidos a partir de los patrones de difracción de rayos X. ....	116
Tabla 12. Análisis composicional mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) de la muestra con $x=0.01$ correspondiente al sistema $\text{La}_3\text{NbO}_7$ . ....	118
Tabla 13. Resultados del refinamiento estructural de $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$ ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) obtenidos a partir de los patrones de difracción de rayos X. ....	142
Tabla 14. Análisis composicional mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) de la muestra con $x=0.01$ correspondiente al sistema $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$ . ....	146
Tabla 15. Resumen de energías y fluencias de implantación en las muestras de $\text{LiNbO}_3$ y $\text{LiTaO}_3$ . ....	170
Tabla 16. Resumen de las muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3$ con la energía y fluencia de los iones implantados, así como de la orientación cristalográfica de las mismas. ....	182



## Resumen

En esta tesis se presenta el estudio de las propiedades ópticas y de transporte electrónico en óxidos binarios y ternarios fundamentalmente relacionados con la familia granate – ilmenita – perovskita. En la primera parte se presenta el estudio de los defectos y la caracterización microestructural y espectroscópica del  $\text{Er}^{3+}$  como impureza en tres óxidos cerámicos de composición litio, niobio y lantano con diferentes estructuras. Las tres estructuras presentadas son granate ( $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ), perovskita doble ( $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$ ) y weberita ( $\text{La}_3\text{NbO}_7$ ). La presencia de lantano en las estructuras permite la introducción de pequeñas cantidades de erbio mediante desplazamiento iónico. El erbio como impureza en la matriz posee excelentes propiedades espectroscópicas ya que tiene numerosas bandas de luminiscencia tanto en la zona visible (verde y rojo) como en la zona infrarroja, emitiendo en 2 de las 3 ventanas biológicas (850 nm y 1500 nm). Además, este ion es capaz de convertir luz infrarroja en luz visible mediante fenómenos de “up-conversion”.

Las muestras se sintetizaron siguiendo la ruta cerámica convencional a partir de óxidos de alta pureza mezclados en cantidades estequiométricas. En todas las estructuras se preparó una serie de muestras con contenidos crecientes de erbio con el fin de estudiar el límite de solubilidad de la impureza en la estructura y encontrar la concentración óptima en cuanto a las propiedades luminiscentes.

La caracterización microestructural y morfológica se realizó mediante experimentos de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM) respectivamente. Mediante el estudio de la topología por medio del análisis SEM se observan unas estructuras porosas, con tamaños de grano micrométricos, en torno a 2  $\mu\text{m}$ . A partir de los patrones de difracción de rayos X se identificaron los picos más intensos y se asignaron con las respectivas fases. Posteriormente se realizó un refinamiento por medio del método Rietveld para estudiar la posible variación de los parámetros estructurales al incorporar erbio en las estructuras y la identificación de las fases secundarias. En la estructura  $\text{Li}_5\text{La}_{3-x}\text{Er}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  se obtiene una única fase con estructura granate muy pura a bajas concentraciones de  $\text{Er}^{3+}$ , mientras que para altas concentraciones ( $x > 0.05$ ) se obtiene una segregación de óxido de erbio. En la perovskita doble  $\text{La}_{2-x}\text{Er}_x\text{LiNbO}_6$  no se consiguió la síntesis de una única estructura cristalina pura, observándose la aparición de dos fases secundarias ( $\text{La}_3\text{NbO}_7$  y  $\text{LaNbO}_4$ ) cuyo porcentaje aumenta con el incremento de la concentración de erbio. Por este motivo se intentó sintetizar el  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ , pero solo se consiguió parcialmente ya que en la estructura  $\text{La}_{3-x}\text{Er}_x\text{NbO}_7$  se obtuvo de nuevo

LaNbO<sub>4</sub> como fase secundaria, con un porcentaje mínimo del 4%, a pesar de diversos intentos de refinamiento de la estructura.

Respecto a la caracterización óptica, se realizaron experimentos de absorción óptica, excitación, luminiscencia y el estudio del decaimiento temporal de los niveles excitados.

Mediante la técnica de absorción se analiza la incorporación de la tierra rara dentro de la estructura al observar las transiciones f-f en el espectro visible e infrarrojo cercano. En la estructura tipo granate, se realizó un estudio teórico de las probabilidades de transición radiativas, los tiempos de vida radiativos y branching ratios, a través del modelo de Judd-Ofelt. Los parámetros de Judd-Ofelt obtenidos son  $\Omega_2 = 7.67 \times 10^{20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 0.84 \times 10^{20} \text{ cm}^2$  y  $\Omega_6 = 0.60 \times 10^{20} \text{ cm}^2$  con un índice de refracción constante de 2.003.

Los estudios de excitación permiten obtener un espectro proporcional al de absorción en las muestras que no poseen una ventana de transparencia en el espectro visible, junto con el estudio de la zona ultravioleta, que no puede ser estudiada mediante la técnica de absorción. Mediante esta técnica se pueden observar las bandas de transferencia de carga centradas aproximadamente en 250 nm y 270 nm y que hemos asociado a dos grupos niobato, [NbO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> y [NbO<sub>6</sub>]<sup>7-</sup> respectivamente.

A través de los estudios de luminiscencia se obtienen espectros de luminiscencia con las transiciones radiativas presentes, y mediante la excitación selectiva de distintos niveles de la tierra rara podemos estudiar los canales activos e inactivos en cada material. La estructura Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> presenta un fuerte carácter higroscópico y la presencia de humedad en las muestras reduce drásticamente la emisión de luz por parte del Er<sup>3+</sup>. Para solucionar este inconveniente las muestras se dispersaron en pellets de KBr que bloquean la entrada de humedad y reducen la dispersión de la luz. Las tres estructuras presentan una luminiscencia verde muy intensa que domina el espectro visible junto con emisiones en la zona infrarroja centradas en 850 nm, 980 nm y 1550 nm. La emisión verde proviene de dos niveles en equilibrio térmico y a temperatura ambiente generalmente la emisión de uno de ellos es muy superior al otro. Sin embargo, en las estructuras Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> y La<sub>2</sub>LiNbO<sub>6</sub> se observan ambas bandas de emisión verdes de intensidad similar, este efecto es especialmente acusado bajo excitación UV. Este inusual fenómeno parece estar relacionado con una elevada movilidad del Er<sup>3+</sup> en su posición de red. En la estructura La<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> sí se observa una banda de emisión verde mucho más intensa que la otra, y se ha estudiado la viabilidad de usar este material como sensor de temperatura.

Todas las estructuras presentan fenómenos de “up-conversion” eficientes cuando las muestras son excitadas con luz infrarroja de 980 nm. Esta longitud de onda se eligió debido a la facilidad de encontrar láseres comerciales de alta potencia. El estudio de la intensidad de emisión visible en función de la potencia de excitación ha permitido la identificación de los canales radiativos y no radiativos que dan lugar a este tipo de luminiscencia en las tres estructuras. Al representar la intensidad de emisión frente a la potencia del diodo en escala logarítmica se obtiene un ajuste lineal, cuya pendiente está relacionada con el número de fotones involucrados en el proceso de luminiscencia. Al estudiar la pendiente del nivel IR  $^4I_{13/2}$  se obtiene un valor cercano a uno, lo que indica que la población proviene del decaimiento no radiativo desde el nivel superior ( $^4I_{11/2}$ ). Sin embargo, para los niveles  $^2H_{11/2}$ : $^4S_{3/2}$  y  $^4F_{9/2}$  situados en la zona visible, se obtienen unos valores de la pendiente superiores a 1, lo que indica que la población proviene de fenómenos no lineales de “up-conversion” involucrando a 2 o 3 fotones.

También se ha estudiado en las tres estructuras la evolución temporal (tiempos de vida) de los principales canales de la luminiscencia de la tierra rara. En todas las estructuras se ha estudiado la emisión proveniente de los niveles  $^4I_{11/2}$  y  $^4I_{13/2}$  con emisión en la zona infrarroja y la correspondiente a los niveles  $^2H_{11/2}$ : $^4S_{3/2}$  con emisión en la zona verde del espectro. El estudio de la evolución temporal de la luminiscencia de los niveles  $^2H_{11/2}$ : $^4S_{3/2}$  muestra un comportamiento biexponencial en las tres estructuras, que se supone es debido al reducido tamaño cristalino (submicrométrico). En la estructura  $Li_5La_3Nb_2O_{12}$  se han obtenido unas vidas medias experimentales de 68  $\mu s$ , 1.05 ms y 4.85 ms para los niveles  $^2H_{11/2}$ : $^4S_{3/2}$ ,  $^4I_{11/2}$  y  $^4I_{13/2}$  respectivamente. La comparación de las vidas medias experimentales frente a las radiativas obtenidas por medio del análisis Judd-Ofelt ha permitido establecer la ley del gap para este material, obteniendo unos valores de  $C = 3.2 \times 10^9 s^{-1}$  y  $\alpha = 4.2 \times 10^{-3} cm$ , similares a los obtenidos para otros materiales.

En la estructura  $La_2LiNbO_6$  se ha observado una variación de la vida media experimental de los niveles  $^2H_{11/2}$ : $^4S_{3/2}$  en función de la concentración de erbio, debido a la presencia de las fases secundarias y el decaimiento de este nivel se ha analizado por medio del modelo de Inokuti-Hirayama obteniendo una vida media radiativa de 118  $\mu s$ . Los valores experimentales obtenidos para los niveles  $^4I_{11/2}$  y  $^4I_{13/2}$  son 1.34 ms y 4.47 ms respectivamente. La estructura  $La_3NbO_7$  presenta una vida media experimental del nivel  $^4I_{13/2}$  de 5.61 ms ligeramente superior a la obtenida en los sistemas anteriores. Los niveles  $^4I_{11/2}$  y  $^2H_{11/2}$ : $^4S_{3/2}$  presentan un decaimiento biexponencial con valores promedios de 1.67 ms y 61  $\mu s$  respectivamente.

En el caso particular de la estructura  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ , que presenta una buena conductividad iónica, y cuya viabilidad como conductor iónico en celdas de combustible está siendo de hecho estudiada, se ha realizado una caracterización eléctrica por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia compleja en el rango de frecuencias de 40 Hz a 1 MHz con una señal de baja amplitud ( $\sim 50$  mV) y en el rango de temperaturas entre 298 y 550 K, en aire. El objetivo perseguido era averiguar si la incorporación de las pequeñas cantidades de erbio ( $x < 0.05$ ) modifica su conductividad eléctrica. Los resultados de comparar el comportamiento (con la temperatura) de la conductividad eléctrica de la muestra con mayor concentración de erbio frente a una nominalmente pura, refleja que la conductividad se mantiene activada térmicamente como en la muestra no dopada, con solo un ligero incremento de 0.07 eV de la energía de activación, y una disminución de aproximadamente un orden de magnitud en la conductividad a temperatura ambiente. Este empeoramiento de la conductividad ha sido relacionado con la presencia de óxido de erbio segregado.

En la segunda parte de esta tesis se presenta un estudio de las propiedades ópticas y de conductividad eléctrica en corriente continua de muestras monocristalinas de niobato de litio,  $\text{LiNbO}_3$ , tantalato de litio,  $\text{LiTaO}_3$ , y óxido de aluminio,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , irradiados con iones pesados, con distintas fluencias y energías. La técnica de implantación iónica (irradiación con iones pesados) permite generar micro y nano estructuras nuevas en las matrices de materiales dieléctricos (como es el caso de los óxidos cerámicos,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , niobatos,  $\text{LiNbO}_3$ , y tantalatos,  $\text{LiTaO}_3$ ), que modifican drásticamente sus propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas. Esta técnica es la variante más adecuada para modificar las propiedades mecánicas y químicas de las capas más superficiales de los materiales sin alterar las propiedades del volumen, permitiendo un control preciso de la composición del dopante y de las modificaciones estructurales. Incluso un control en la fluencia de los iones implantados nos permite modificar el grosor micrométrico de la capa de daño hasta prácticamente alcanzar el umbral de amorfización de la estructura, por encima del cual el poder de frenado electrónico de los iones implantados puede generar trazas amorfas de algunas micras de longitud dotando a la estructura de caminos de muy baja resistividad (de hasta 10 órdenes de magnitud inferior respecto al monocristal de óxido nominalmente puro) que interconectan regiones con menos acumulación de daño dentro de la matriz dieléctrica en estos óxidos. Los monocristales de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con dos orientaciones diferentes, paralelas y perpendicular a su eje de simetría (*eje c*), fueron irradiadas con iones magnesio a temperatura ambiente, con energías de 50 y 100 keV y fluencias de

$1 \times 10^{15}$ ,  $5 \times 10^{15}$  y  $5 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>. En el estudio óptico por comparación de los espectros de absorción antes y después de la implantación se observa cómo evolucionan las bandas asociadas a los centros F y F<sup>+</sup> (vacancias de la subred aniónica) obteniéndose así que el daño provocado por la irradiación en las muestras con la cara implantada paralela al *eje c* es mucho mayor que en las muestras irradiadas con la cara perpendicular al *eje c*. Las medidas eléctricas se realizaron en vacío en temperaturas comprendidas entre 295 y 490 K. Con los valores de resistencia obtenidos del ajuste de la zona lineal (alto campo) en las curvas *I-V*, a distintas temperaturas, realizamos un gráfico de tipo Arrhenius en el que observamos una conductividad eléctrica activada térmicamente con una energía de 0.018 eV, la cual es independiente de la concentración de defectos intrínsecos (principalmente vacantes en la subred aniónica) y de la orientación cristalográfica (paralela y perpendicular al *eje c*) del monocristal. Además, se observa que los valores de resistencia son mayores en la dirección paralela al eje c, y esta diferencia disminuye conforme aumenta el valor de la fluencia.

Las muestras de LiTaO<sub>3</sub> y LiNbO<sub>3</sub> fueron irradiadas con iones pesados de bromo con fluencias de  $5 \times 10^{12}$ ,  $1 \times 10^{13}$  y  $1 \times 10^{14}$  iones/cm<sup>2</sup>. Mediante la caracterización óptica y utilizando un método propio de resonancia con prisma acoplado a la muestra se observa que los recorridos de los iones implantados se solapan formando una fina capa amorfa de espesor 5.8 μm y 4.3 μm en los monocristales de LiNbO<sub>3</sub> y LiTaO<sub>3</sub>, respectivamente. Estos resultados ponen de manifiesto los diferentes umbrales de amorfización para ambos materiales, siendo el LiTaO<sub>3</sub> un material más duro y difícil de amorfizar, lo que está en sintonía con los valores de los puntos de fusión reportados en ambos materiales. La caracterización eléctrica en corriente continua realizada en condiciones de vacío y a temperaturas en el rango entre 295 y 420 K manifiesta que la conductividad en las muestras irradiadas de LiNbO<sub>3</sub> es mayor que para las muestras de LiTaO<sub>3</sub>. Esto se debe a que el nivel de daño alcanzado en los monocristales de LiNbO<sub>3</sub> es mayor que en los de LiTaO<sub>3</sub>, lo que era de esperar a partir de los resultados obtenidos para los espesores de la capa amorfa en una fluencia fija. A partir de las curvas *I-V*, en las que observamos un comportamiento fundamentalmente óhmico para temperaturas inferiores a 373 K con una ligera tendencia a comportamientos no óhmicos en valores más altos de temperatura y fluencias bajas, obtenemos los valores de resistencia, los cuales son más altos en los cristales de LiTaO<sub>3</sub> que en los de LiNbO<sub>3</sub> para una misma fluencia. La conductividad para los dos tipos de monocristales sigue un comportamiento tipo Arrhenius, con un valor de energía de 0.55 eV, prácticamente el mismo para ambos, que es independiente de la cantidad de defectos intrínsecos en el rango de temperatura investigado. El hecho de que la energía de activación permanezca

constante e independiente de la densidad de defectos sugiere que la conductividad puede explicarse mediante un comportamiento semiconductor con un único estado de energía relacionado con la alta densidad de defectos provocados por la irradiación (vacantes de oxígeno).







## Capítulo 1. Introducción

Los materiales con potencial como conductores iónicos constituyen en este momento un campo de trabajo muy atractivo debido al gran desarrollo científico y tecnológico actual por mejorar las baterías de estado sólido de litio. En estos materiales la presencia de litio en la estructura es fundamental debido a que es el ion encargado de desplazarse a lo largo de los canales de conducción de la estructura. La elevada volatilidad del litio provoca la degradación de este tipo de conductores iónicos al perder los iones encargados de la conducción. En presencia de humedad, se produce el intercambio de iones litio por protones en la estructura, además de la incorporación de iones hidroxilo, lo que reduce la conductividad iónica de la estructura.

El erbio es un elemento de la serie de los lantánidos que se introduce como impureza en los materiales debido a la riqueza de niveles que posee, dando lugar a un amplio abanico de emisiones centradas en la zona visible e infrarroja. Este ion podría considerarse como la prueba definitiva para cualquier cosa según A. Polman [1]. Entre las muchas “virtudes” del erbio, la más interesante desde el punto de vista de este estudio es la fuerte dependencia de la luminiscencia del erbio con la humedad. Aprovechando esta propiedad del erbio, se introdujeron pequeñas concentraciones de dopante en materiales con base de Lantano, Niobio y Litio, utilizados como conductores iónicos, fabricados mediante la ruta cerámica. La idea original era estudiar los cambios en la luminiscencia del  $\text{Er}^{3+}$  en los materiales usados como conductores iónicos para monitorizar la degradación en su conductividad iónica por pérdida de litio debido al intercambio protónico favorecido por la humedad. Mediante una caracterización eléctrica se estudió si la presencia del erbio en la estructura reducía la conductividad iónica respecto a las muestras puras. Debido a la dificultad de obtener unos resultados esclarecedores de la luminiscencia en función de la humedad, se estudiaron espectroscópicamente los materiales dopados con erbio para su uso como posibles nuevos fósforos.

Por otra parte, como complemento a la interrelación entre las propiedades eléctricas y ópticas en materiales monocristalinos estudiamos los cambios presentes en las características electro-ópticas de tres excelentes monocristales de óxidos cerámicos como son el corindón,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , y óxidos con estructura  $\text{ABO}_3$ , tales como el  $\text{LiTaO}_3$  y  $\text{LiNbO}_3$ . Es bien conocido que la

irradiación o implantación iónica en particular con energías moderadas ( $\sim 1$  keV) es un proceso de la ingeniería de materiales que permite cambiar la composición de los materiales expuestos (doping), principalmente en semiconductores. Por otra parte, en aplicaciones ópticas como la fabricación de guías ópticas, también se utiliza la implantación con iones ligeros de alta energía ( $\sim 1$ -100 MeV), siendo en este caso las colisiones nucleares al final de las trayectorias de los iones (zona de parada final), el origen del daño o de los cambios estructurales observados. De aquí, la capacidad de los procesos de implantación e irradiación con iones para producir impurezas y/o defectos puntuales, zonas y volúmenes de daño o amorfización en los que se generan bandas de absorción óptica y “scattering” modificándose así también las propiedades de transporte electrónico de las zonas del material irradiadas. En general, el bombardeo iónico provoca un daño superficial en la cara de implantación que se extiende unos cuantos cientos de nanómetros hacia el interior, pudiendo llegar a la amorfización de una fina capa. Este “daño electrónico” producido fundamentalmente por el “frenado electrónico”, debido a las excitaciones electrónicas causadas por colisiones inelásticas de los iones implantados con los electrones de los átomos del material, provoca un considerable incremento de la conductividad eléctrica en los materiales, que a priori son aislantes. El estudio nos ha permitido relacionar el tipo y nivel del daño presente en el material irradiado con los cambios en la conductividad electrónica y las propiedades ópticas, así como también abordar los mecanismos por los cuales estos excelentes aislantes modifican sus propiedades de transporte electrónico.

## 1.1. Descripción del trabajo

La tesis está estructurada en 7 capítulos, que se pueden agrupar en 2 grandes bloques. El primer bloque contiene los capítulos 4,5 y 6; dedicados a la caracterización espectroscópica de materiales. El segundo bloque se centra en la caracterización eléctrica de dos materiales bombardeados con iones.

- Capítulo 1: Introducción.
- Capítulo 2: El  $\text{Er}^{3+}$ , propiedades espectroscópicas. Este capítulo contiene unas nociones básicas acerca de la espectroscopía óptica, comenzando de manera simple a partir de la interacción de la radiación con la materia hasta abordar teorías más complejas como la teoría de Judd-Ofelt. También se presentan las principales emisiones del  $\text{Er}^{3+}$ .
- Capítulo 3: Técnicas experimentales. En este capítulo se presentan las técnicas experimentales empleadas en la caracterización de las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales objeto de estudio en esta tesis.
- Capítulo 4: Sistema  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$ . La primera parte se centra en la caracterización microestructural, composicional y eléctrica del material con estructura granate. La segunda parte muestra la caracterización espectroscópica del material y un análisis teórico mediante el modelo de Judd-Ofelt.
- Capítulo 5: Sistema  $\text{La}_3\text{NbO}_7:\text{Er}^{3+}$ . Este capítulo contiene una caracterización microestructural, composicional y espectroscópica de este sistema que aparece como fase secundaria en la preparación del sistema  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$ , y su estudio es primordial para la caracterización del sistema objeto de estudio en el capítulo 6.
- Capítulo 6: Sistema  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6:\text{Er}^{3+}$ . Contiene una estructura muy similar al capítulo anterior y se centra en la caracterización espectroscópica de este sistema con estructura perovskita doble.
- Capítulo 7: Sistemas monocristalinos irradiados con iones. En este capítulo se presentan los resultados de 3 sistemas irradiados con iones ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Se centra en la caracterización eléctrica en corriente continua de estos sistemas a diversas temperaturas para establecer los mecanismos de conducción a través de una representación tipo Arrhenius.
- Conclusiones.



## Capítulo 2. El $\text{Er}^{3+}$ , propiedades espectroscópicas.

### 2.1. Interacción de la radiación con la materia.

#### 2.1.1. Introducción

La luz interacciona con la materia de formas muy variadas, por ejemplo, los metales generalmente son brillantes, existen gemas de distintos colores, hay líquidos que nos parecen transparentes y otros opacos, etc. Esta variedad de comportamientos se debe a las propiedades ópticas de los materiales y cómo interaccionan con la radiación electromagnética. En esta tesis, se va a centrar la atención en materiales sólidos, más concretamente en materiales cerámicos. Las propiedades ópticas de los materiales sólidos se estudian mediante técnicas denominadas espectroscópicas, asociadas con la interacción entre la radiación y la materia, algunos de cuyos conceptos básicos conviene repasar de forma sencilla.

Denominamos *espectro* a la distribución de intensidades de una radiación en función de la longitud de onda (la frecuencia, la energía, la masa, o cualquier otra magnitud relacionada) y *espectroscopía* al estudio e interpretación de los espectros obtenidos de sistemas materiales mediante su interacción con la radiación electromagnética (absorción, emisión, reflexión, etc.). La espectroscopía es un conjunto de técnicas que permiten explorar la materia a nivel microscópico. La excitación electrónica del nivel fundamental a los niveles permitidos en el átomo y la correspondiente emisión por relajación de los niveles excitados, permiten conocer no sólo la constitución del átomo, sino también la interacción de éste con sus alrededores. Normalmente, la fuente de excitación es de tipo electromagnético con una frecuencia,  $\nu$ , tal que permite transiciones entre los niveles de energía dados por la relación de Bohr:

$$\Delta E = h\nu \quad (1)$$

Se llama espectro de absorción a aquel que presenta una secuencia de frecuencias en un intervalo relativamente ancho, correspondiente a los fotones absorbidos por una sustancia, generalmente representando el coeficiente de absorción en función de la frecuencia o longitud de onda. A nivel atómico o molecular, el sistema sufre una transición de un estado de (menor) energía  $E_0$  a un estado de (mayor) energía  $E_1$ , gracias a la energía  $h\nu$  aportada por el fotón:  $E_0 + h\nu \rightarrow E_1$ . Cuando el sistema se relaja emitiendo fotones, se obtiene su espectro de

emisión, que generalmente presenta la potencia radiante emitida en función de la frecuencia o longitud de onda. A nivel atómico o molecular, el sistema sufre una transición desde un estado de (mayor) energía  $E_1$  uno de (menor) energía  $E_0$ , emitiendo el exceso de energía  $h\nu$  en forma de fotones;  $E_1 \rightarrow E_0 + h\nu$ , el espectro presenta una secuencia de picos de intensidad a una serie de frecuencias, en un intervalo relativamente ancho, correspondientes a los fotones emitidos por una fuente. Aunque ambas técnicas nos dan la misma información sobre la separación entre los estados, en la práctica, el número y tipo de estados accesibles experimentalmente suele ser diferente, así como la sensibilidad de las técnicas espectroscópicas.

El estudio de los procesos luminiscentes de los iones introducidos como dopantes en una matriz monocristalina se puede simplificar básicamente en: a) determinar los niveles de energía de estos iones bajo la influencia del campo cristalino de los ligandos, b) obtener información sobre los diferentes procesos que intervienen en el decaimiento de los iones excitados en sólidos, y c) hacer ciertas correlaciones entre la naturaleza de la transición electrónica y la magnitud de la intensidad de emisión, o de absorción. Estas correlaciones expresan usualmente las llamadas reglas de selección (de origen mecano-cuántico), las cuales predicen en forma aproximada, qué transiciones serán permitidas o prohibidas y, por lo tanto, qué bandas deberán ser intensas o débiles. En las diversas técnicas espectroscópicas la frecuencia de la onda electromagnética es generalmente barrida en un cierto intervalo de frecuencia, produciendo en la materia una absorción/emisión resonante para ciertas frecuencias con una cierta intensidad. Tanto la intensidad, como este conjunto de frecuencias características, son las que permiten el conocimiento del átomo. Los diversos tipos de espectroscopía a menudo están relacionados con el rango de frecuencia usada y dependen de la diferencia entre los niveles de energía que se desea estudiar. Así, se habla de espectroscopía ultravioleta (UV), visible (VIS), infraroja (IR), microondas (MW), de rayos X (RX), de resonancia paramagnética electrónica (EPR), resonancia magnética nuclear (NMR), cuadrupolar nuclear (NQR) y resonancia Raman. Este conjunto de técnicas es capaz de proporcionar una información importante sobre propiedades estructurales que afectan a su comportamiento eléctrico, magnético o energético. En particular, la obtención de relaciones analíticas entre espectros experimentales de diversas sustancias permite a menudo inducir propiedades atómicas o moleculares: composición, simetría de la estructura, etc.

### 2.1.2. Interacción radiación - materia.

Cuando la luz incide en la superficie de un material, parte de esta luz puede ser reflejada en la superficie, mientras que el resto entra en el medio y se propaga a lo largo del material. Si llega luz a la cara opuesta del material, ésta puede ser reflejada de nuevo o transmitida al otro lado. Por lo tanto, la cantidad de transmitida está relacionada con la reflectividad de la superficie de la muestra y con la forma en que se propague a través de esta. La reflectividad ( $R$ ) se define como la relación entre la luz incidente y la luz reflejada. Por su parte, la transmisividad ( $T$ ) se define como el cociente entre la luz incidente y la luz transmitida. Suponiendo que no haya ningún cambio en la luz durante la propagación, por medio de la conservación de la energía se define:

$$R + T = 1 \quad (2)$$

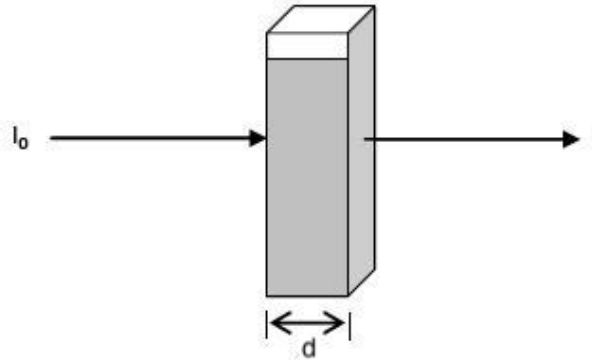
Durante la propagación de la luz a través del material ocurren ciertos fenómenos ópticos, algunos de los cuales serán objeto de estudio en este trabajo.

Scattering o dispersión. Este fenómeno ocurre cuando la luz interacciona con la materia y cambia su dirección, provocando que se reduzca la intensidad de la luz transmitida. Cuando la luz choca con las partículas se pueden producir dos efectos, uno donde la luz dispersada tiene la misma longitud de onda que los fotones incidentes (dispersión elástica) y otra donde los fotones dispersados tienen una energía diferente de los fotones incidentes (dispersión inelástica). Dentro de la dispersión elástica de la luz se encuentra la dispersión Rayleigh, que ocurre cuando las partículas son mucho más pequeñas que la longitud de onda incidente, y la dispersión Mie, que ocurre cuando las partículas son esféricas y de un tamaño similar a la longitud de onda incidente. En la dispersión inelástica de la luz podemos encontrar la dispersión Raman. Cuando la luz interacciona con la materia se puede producir la absorción y emisión de luz simultánea. Los fonones de la red pueden absorber o ceder parte de su energía a los fotones, produciéndose la dispersión Stokes o anti-Stokes.

Absorción. Este proceso ocurre cuando la frecuencia de la luz es resonante con alguna frecuencia de vibración de los átomos dentro del medio. Este proceso está relacionado con la cantidad de luz que se transmitirá. El proceso de absorción de la luz en un medio óptico se

explica a través de la ley de Lambert-Beer, la cual relaciona la intensidad de luz incidente con la intensidad de luz saliente de la muestra a través del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y del camino recorrido por el haz, que generalmente coincide con el espesor de la muestra ( $d$ ). La intensidad de la luz incidente se atenúa de forma exponencial:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (3)$$



*Figura 2-1. Esquema de la radiación incidente y transmitida en una muestra de espesor  $d$ .*

El coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) se expresa en  $\text{cm}^{-1}$  y está relacionado con la concentración ( $N$  [ $\text{cm}^{-3}$ ]) y la sección eficaz de absorción ( $\sigma$  [ $\text{cm}^2$ ]) de los iones activos en la muestra mediante:

$$\alpha = N\sigma \quad (4)$$

La absorción de un medio óptico también se cuantifica mediante la densidad óptica (O.D.) que en ocasiones se conoce como absorbancia, y se define como:

$$O.D. = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (5)$$

Y esta expresión está directamente relacionada con el coeficiente de absorción mediante la siguiente expresión:

$$O.D. = \frac{\alpha d}{\ln 10} \quad (6)$$



Luminiscencia. Se presenta cuando el sistema atómico, que ha sido excitado de algún modo, después de un cierto tiempo se relaja hacia un estado de menor energía emitiendo luz. El proceso de absorción de luz puede ser uno de los mecanismos por los que el átomo haya sido promovido al estado excitado, en cuyo caso se conoce como fotoluminiscencia. Cabe destacar que el proceso de absorción no siempre implica un proceso de emisión de luz, ya que puede relajarse de manera no radiativa mediante otros mecanismos que se verán más adelante. A nivel atómico o molecular, el sistema sufre una transición desde un estado excitado de energía  $E_1$  uno de menor energía  $E_0$ , emitiendo el exceso de energía en forma de fotones. Este proceso sucede, en general de manera espontánea y, en ausencia de radiación externa, la cantidad de luz emitida se relaciona con el número de átomos en el estado excitado  $N_1(t)$  mediante:

$$N_1(t) = N_1(0)e^{-A_{10}t} \quad (7)$$

siendo  $A_{10}$  la probabilidad de que la relajación tenga lugar espontáneamente. En espectroscopia se mide la intensidad luminosa en función del tiempo, tras una excitación pulsada, y se define el tiempo de vida, o vida media  $\tau$ , como el tiempo que tarda en reducirse la población al valor  $1/e$  (36.79%) de la población inicial, que para el caso simple de un sistema de dos niveles es:

$$\tau_{10} = \frac{1}{A_{10}} \quad (8)$$

Refracción. Este fenómeno causa que la luz se propague dentro de la muestra con una velocidad menor de la que tendría en el vacío y provoca que el rayo incidente cambie de trayectoria, proceso que se describe mediante la ley de Snell. Este efecto se describe con el índice de refracción ( $n$ ) que se conoce como la relación entre la velocidad de la luz en el vacío ( $c$ ) y la velocidad de la luz en el medio ( $v$ ), y se expresa de la siguiente forma:

$$n = \frac{c}{v} \quad (9)$$

El índice de refracción realmente depende de la longitud de onda de la luz incidente, y a esto se le conoce como dispersión. Para calcular esta dispersión se utiliza la expresión de Sellmeier, generalmente usando 3 términos, donde  $\lambda$  se expresa en  $\mu\text{m}$ .

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2\lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3\lambda^2}{\lambda^2 - C_3} \quad (10)$$

En ocasiones, cuando la dispersión es muy pequeña, ésta se puede obviar y se considera un índice de refracción constante.

Considerando ahora que el índice de refracción es una magnitud compleja, que relaciona la absorción y la refracción en un medio, podemos expresar el índice de refracción como la suma del índice de refracción normal y el coeficiente de extinción ( $\kappa$ ).

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad (11)$$

El coeficiente de extinción está directamente relacionado con el coeficiente de absorción mediante la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (12)$$

También podemos relacionar el índice de refracción con la constante dieléctrica relativa ( $\epsilon_r$ ) y la permeabilidad electromagnética relativa del material ( $\mu_r$ ), cuyo valor suele ser cercano a 1 para la mayoría de los materiales en las frecuencias de luz visible, mediante la ecuación (10):

$$n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (13)$$

Sabiendo que la constante dieléctrica también es una magnitud compleja, se puede escribir:

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad (14)$$

$$\epsilon_2 = 2n\kappa \quad (15)$$

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} \right)^{1/2} \quad (16)$$

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( -\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} \right)^{1/2} \quad (17)$$

### 2.1.3. La notación espectroscópica para los niveles de energía.

Los átomos al absorber o emitir radiación electromagnética realizan transiciones entre los niveles de energía que le son permitidas. Clásicamente el conjunto de valores permitidos para la energía es un continuo. Cuánticamente, sólo ciertos valores son permitidos. Los valores de la energía están dados por los autovalores de la ecuación:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (18)$$

La ecuación resuelve el conjunto de valores permitidos para el caso estacionario independiente del tiempo. Una perturbación dependiente del tiempo puede obligar al átomo a realizar transiciones entre estos estados absorbiendo o emitiendo radiación. La frecuencia de radiación cumple la relación de Bohr,  $E_1 - E_0 = h\nu$ , y depende de la posición de los niveles de energía. Todas las condiciones en las que se encuentra el átomo como son: su valencia, el número de electrones que tiene, la interacción con la red en la que se encuentra inmerso, las perturbaciones externas, etc.; se manifiestan sensiblemente en el diagrama de niveles, y, por lo tanto, en el espectro de transiciones.

Los átomos se encuentran especificados por el número atómico y el número de electrones que lo forman. Se llama capa a todos los estados identificados con el mismo número cuántico  $n$  y subcapa a los estados dentro de una capa, identificados por el mismo número cuántico  $\ell$ . Cada subcapa contiene  $2(2\ell + 1)$  estados y cada capa  $\sum 2(2\ell + 1) = 2n^2$ . Para determinar el estado de los electrones en átomos complejos hay que recurrir al principio de exclusión de Pauli, según el cual no puede existir más de un electrón con el mismo conjunto de números cuánticos  $n, \ell, m_\ell, m_s$ . Cada nuevo electrón que se suma cae en un estado que corresponde al mínimo de energía compatible con el principio de exclusión de Pauli. En la notación con que se especifica la configuración electrónica, el estado de un electrón se especifica por la pareja de números cuánticos  $n$  y  $\ell$  con  $n = 1, 2, 3, \dots$ , estando  $\ell$  designado por una letra según el esquema siguiente:

$$\begin{aligned} \ell &= 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots \\ &\text{s, p, d, f, g, h, i, k, } \dots \end{aligned}$$

Con esto, la configuración de electrones en un átomo queda especificada por la notación  $n\ell^N$  en la cual un número designa la capa, una letra designa la subcapa y un superíndice especifica el número  $N$  de electrones contenidos. En esta la notación,  $3p^2$  significa: dos electrones en la subcapa con  $\ell = l$  de la capa  $n = 3$ . Este es el tipo de notación que conocemos de la química del bachillerato y que es enormemente útil para entender las propiedades periódicas básicas de los átomos.

La notación habitual de la espectroscópica electrónica (que es la que usaremos en adelante) hace referencia al estado energético del átomo de manera similar a esta. Específicamente es estado del sistema atómico mediante 3 números cuánticos: el espín electrónico total,  $S = \sum s$ , el momento magnético total,  $L = \sum \ell$ , y la dirección que guardan ambos momentos entre sí, que se determina por el vector suma de los vectores asociados a los momentos  $S$  y  $L$ , definido por el momento angular total  $J = S + L$ , con  $2S + 1$  valores permitidos que están dados por la regla de suma de momentos angulares siguiente;  $J = L + S, L + S - 1, \dots, L - S$ . En la notación espectroscópica, el momento magnético total  $L$  se designa de una manera similar a la convención mencionada anteriormente para el momento magnético de un sólo electrón mediante una letra (pero ahora mayúscula), tiene un superíndice a la izquierda especificando la multiplicidad del estado (las maneras distintas en las que se pueden acoplar  $L$  y  $S$ ) dada por  $2S + 1$ , y un subíndice a la derecha especificando el momento angular total  $J$ , es decir:

$$|L, S, J\rangle \equiv {}^{2S+1}L_J$$

De esta manera el estado, o término como se suele llamar, representa al estado de un átomo que tiene un momento de espín  $S = 1$ , un momento magnético  $L = 2$  y un momento angular total  $J = 2$ .

Cuando tratamos con átomos multieletrónicos, este etiquetado de los estados no es completo, ni siquiera si nos referimos a los términos  $L, S$ , que a menudo se repiten en una configuración electrónica dada, para obtener un etiquetado con fundamento mecano-cuántico, se recurre a números cuánticos variados (*seniority*,  $v$ , y a los operadores de casimir de los grupos  $G_2$ ,  $(UU)$ ,  $R_5$ ,  $(WW)$  o  $R_7$ ,  $(WWW)$  y adicionalmente de  $Sp_{14}$  u otros). A partir de la tabulación de Nielson-Koster [2], y a fin de simplificar la notación, se acostumbra a introducir un número (el

número de  $R$  de la repetición), como número cuántico adicional en la notación  $L, S$ , que pasa a ser  $L, S, R$ , y tenemos el estado electrónico de nuestro sistema definido por:<sup>1</sup>

$$|\Psi\rangle = |L, S, J(R)\rangle \equiv {}^{2S+1}L(R)_J$$

#### 2.1.4. Impurezas en matrices cristalinas.

La espectroscopía se encarga del estudio de las propiedades ópticas de los materiales cuando introducimos impurezas con el fin de conseguir materiales capaces de emitir luz. Como se mencionó anteriormente, en esta tesis se abordarán materiales cerámicos, que cuentan generalmente con un rango de frecuencias en el que la absorción es muy pequeña (casi transparentes) y se denomina ventana óptica. Esta ventana óptica está delimitada a ambos lados por un crecimiento muy abrupto de la absorción que se conoce como bordes de absorción. Un borde suele estar situado en la zona del infrarrojo y tiene que ver con los movimientos de rotación de los átomos. El otro borde de absorción suele estar situado en la zona ultravioleta y tiene que ver con la energía del gap.

Al introducir impurezas en la matriz, se generan niveles energéticos intermedios dentro de la ventana óptica. Estos niveles se pueden observar mediante los espectros de absorción, con lo que podremos caracterizarlos y luego utilizarlos para obtener espectros de luminiscencia.

Las impurezas que se utilizan más frecuentemente para dopar las matrices son los metales de transición (Cromo, Manganeso) y los lantánidos o tierras raras. Estos dos dopantes son muy distintos, a grandes rasgos los metales de transiciones se caracterizan por bandas de absorción muy anchas y tiempos de vida cortos, del orden de los nanosegundos, debido a que se trata de transiciones permitidas. Por el contrario, las tierras raras se caracterizan por bandas de absorción muy estrechas, bien definidas, y tiempos de vida más largos del orden de varios

---

<sup>1</sup> La nomenclatura para los subniveles Stark añade la proyección  $M_J$  del momento angular total, y, además, se puede incluir el Quasispín,  $Q$ , el número cuántico cristalino,  $\mu$ , etc, de modo que la especificación completa de un estado electrónico es:

$$|\Psi\rangle = |n, l, S, L, (UU), (WWW), v, J, M, Q, \mu, \dots\rangle \equiv n l^N, {}^{2S+1}L(R)_J, (M_J, Q, \mu, \dots)$$

cientos de microsegundos o pocos milisegundos. Sus transiciones están generalmente prohibidas. Los tiempos de vida y la anchura de las bandas están relacionadas mediante la indeterminación energía-tiempo.

$$\Delta E \Delta t = \hbar \quad (19)$$

$\Delta E$  tiene que ver con la anchura de la banda de absorción, por lo que, si la vida media es muy pequeña, como en el caso de los metales de transición, la anchura espectral es grande. Por el contrario, si la vida media es elevada, como en el caso de las tierras raras, la anchura espectral es pequeña.

#### 2.1.5. El efecto de la red.

Cuando un ion, considerado como centro ópticamente activo, se encuentra inmerso en un sólido, sus niveles de energía son perturbados por la interacción de ion con la red cristalina. Los efectos más notables de la interacción ion-red son: 1) la alteración de la intensidad y la anchura de las transiciones asociadas a la relajación parcial de las reglas de selección debido a que el campo eléctrico (del cristal sobre el ion) puede llegar a mezclar estados pertenecientes a diferentes configuraciones (de diferente paridad y/o diferentes valores de J). 2) En la red cristalina los átomos se encuentran vibrando en torno a sus posiciones de equilibrio. De esta forma existe una interacción de los iones activos con la red cristalina, por lo que puede existir una desexcitación del ion por medio de la emisión de fonones a la red. Esto conlleva una cierta dependencia de los procesos ópticos con la temperatura. 3) Cuando la interacción entre el ion y la red es grande (estados del ion fuertemente acoplados con la red), y como caso especial, el ion y la red pueden compartir carga, aparecen entonces estados propios de este tipo de interacción y se habla entonces de estados de transferencia de carga.

#### *Ley del Gap*

En la red cristalina los átomos se encuentran vibrando en torno a sus posiciones de equilibrio. De esta forma existe una interacción de los iones activos con la red cristalina, por lo que puede existir una desexcitación del ion por medio de la emisión de fonones a la red.

En los iones lantánidos podemos separar la componente radiativa y la no radiativa de la vida media. La componente radiativa se puede calcular a través de la teoría de Judd-Ofelt explicada anteriormente, y la componente no radiativa se calcula como la diferencia entre la vida media radiativa calculada y la observada experimentalmente:

$$A_T = \frac{1}{\tau_R} = \frac{1}{\tau_{exp}} + W_R \quad (20)$$

La interacción entre los iones lantánidos y la red cristalina es débil por lo que el tratamiento se simplifica y se puede usar la aproximación de Born-Oppenheimer. A partir de esta aproximación se puede describir la probabilidad de relajación no radiativa ( $W_{NR}$ ) como una relajación multifonónica en la que se emiten fonones para cubrir la separación energética entre dos niveles consecutivos. Dados dos niveles con una separación energética o gap  $\Delta E$ , se puede evaluar la probabilidad mediante la denominada ley del gap:

$$W_{NR}(\Delta E, T) = C[n(T) + 1]^p \exp(-\alpha \Delta E) \quad (21)$$

donde  $C$  y  $\alpha$  son constantes que dependen de la matriz cristalina, pero no del ion lantánido,  $p \equiv \Delta E / \hbar \omega$  es el número de fonones con energía  $\hbar \omega$  necesarios para cubrir el gap energético  $\Delta E$  y  $n(T)$  es la densidad de fonones a la temperatura  $T$ , que puede obtenerse mediante:

$$n(T) = \left[ \exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (22)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann. El valor de  $C$  varía en torno a un orden de magnitud para una gran variedad de cristales, y  $\alpha$ , salvo unas excepciones, tiene un valor de  $4.5 (\pm 1) \times 10^{-3} \text{ cm}$  [3].

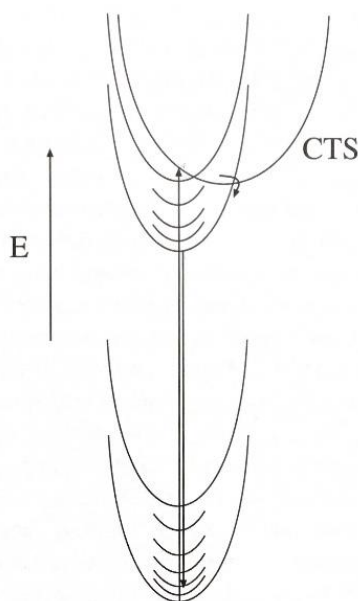
La probabilidad de relajación multifonónica depende fuertemente del número de fonones involucrados en el proceso. Así, a medida que aumenta el número de fonones necesarios, la probabilidad disminuye. Por otro lado, la probabilidad de transición radiativa aumenta con el cubo de la separación energética entre los niveles inicial y final. Por estos

motivos es habitual considerar que únicamente interviene el modo vibracional de mayor energía del material. De esta forma se puede apreciar que es mucho más probable que suceda la transición multifonónica en materiales con un valor elevado de energía de fonón, frente a los que muestran energía de fonón bajas.

### *Transferencia de carga*

Al excitar las muestras con altas energías, generalmente en la zona ultravioleta, puede ocurrir que se transfiera energía desde algunas moléculas que componen la red hasta las tierras raras que hemos introducido como dopantes. Además, en el caso de los óxidos cerámicos, el borde de absorción se suele encontrar en la zona del ultravioleta cercano. Es por ello por lo que normalmente resulta difícil observar estas transiciones mediante espectros de absorción. Este tipo de transiciones están permitidas por lo que generalmente se observan bandas anchas.

La energía absorbida por las bandas de transferencia de carga es posteriormente cedida al ion de tierra rara mediante procesos no radiativos hasta llegar a un estado excitado a través del cual se puede producir la emisión de fotones. Estos procesos suelen ser bastante eficientes puesto que la anchura de la banda es bastante grande y la sección eficaz de absorción es también elevada, puesto que se trata de complejos moleculares de la red. En la Figura 2-2 podemos ver un ejemplo genérico de cómo sería el proceso de absorción y posterior emisión para un ion lantánido.



*Figura 2-2. Esquema del solapamiento entre un nivel electrónico y una banda de transferencia de carga.*



## 2.2. Lantánidos o tierras raras

Los elementos lantánidos, junto con los actínidos, componen el conjunto de elementos conocidos como Tierras Raras. La serie de los lantánidos se compone de 15 elementos, comenzando con el Lantano (La) y finalizando en el Lutecio (Lu). Estos dos elementos presentan estructura de capa cerrada en estado de oxidación 3<sup>+</sup>, por lo que no son de interés desde el punto de vista de centro activo, puesto que no presenta transiciones ópticas. Los elementos entre medias presentan un llenado sucesivo de la capa 4f, con la consecuente disminución de radio iónico a medida que aumenta el número atómico.

El estado de ionización habitual para los lantánidos es 3<sup>+</sup>, debido a que presenta mayor estabilidad, aunque también se pueden encontrar algunos iones en estados de ionización 2<sup>+</sup> y 4<sup>+</sup>. En la Tabla 1, se muestra la estructura electrónica de estos iones en estado trivalente.

*Tabla 1. Estructura electrónica y radio iónico de los iones lantánidos trivalentes. Se simboliza mediante Xe la configuración electrónica del xenón (1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>3d<sup>10</sup>4p<sup>6</sup>5s<sup>2</sup>4d<sup>10</sup>5p<sup>6</sup>).*

Elemento	Símbolo	Configuración electrónica	Radio iónico (Å) Coordinación VI [4]
Lantano	La	(Xe)	1.032
Cerio	Ce	(Xe) 4f <sup>1</sup>	1.01
Praseodimio	Pr	(Xe) 4f <sup>2</sup>	0.99
Neodimio	Nd	(Xe) 4f <sup>3</sup>	0.983
Prometio <sup>(1)</sup>	Pm	(Xe) 4f <sup>4</sup>	--
Samario	Sm	(Xe) 4f <sup>5</sup>	0.958
Europio	Eu	(Xe) 4f <sup>6</sup>	0.947
Gadolinio	Gd	(Xe) 4f <sup>7</sup>	0.938
Terbio	Tb	(Xe) 4f <sup>8</sup>	0.923
Disprosio	Dy	(Xe) 4f <sup>9</sup>	0.912
Holmio	Ho	(Xe) 4f <sup>10</sup>	0.901
Erbio	Er	(Xe) 4f <sup>11</sup>	0.89
Tulio	Tm	(Xe) 4f <sup>12</sup>	0.88
Yterbio	Yb	(Xe) 4f <sup>13</sup>	0.868
Lutecio	Lu	(Xe) 4f <sup>14</sup>	0.861

<sup>(1)</sup> Elemento radiactivo

Los iones lantánidos son muy utilizados como centros activos debido a que tienen propiedades ópticas muy interesantes. Poseen en general un número elevado de estados excitados susceptibles de generar transiciones ópticas en la franja visible e infrarroja cercana del espectro. La mayoría de las transiciones tienen lugar entre los orbitales 4f, siendo esta capa más interna y quedando apantallada por los orbitales 5s y 5p.

Este apantallamiento provoca que los electrones situados en la capa 4f y responsables de las transiciones ópticas, sean prácticamente insensibles al entorno. Por ello, los niveles de energía del ion libre o del ion dentro de un material son prácticamente iguales, y se suele usar como referencia el diagrama de niveles obtenido por Dieke en tricloruro de lantano,  $\text{LaCl}_3$  [5].

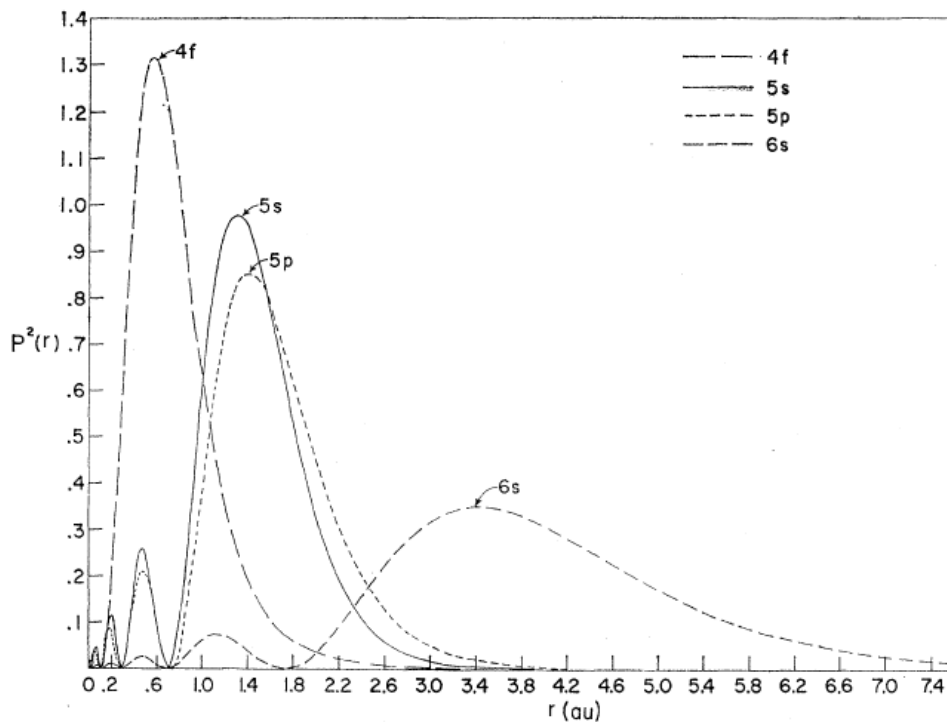


Figura 2-3. Apantallamiento de los electrones de la capa 4f provocado por las capas 5s y 5p.

Las transiciones que ocurren en los lantánidos son transiciones internas, dentro de la misma capa, por lo que en un principio son transiciones prohibidas según la regla de Laporte. Pero debido a que los iones están generalmente inmersos en sólidos no centrosimétricos, se produce una mezcla de estados debido a la componente impar del Hamiltoniano, relajando de este modo la regla de Laporte y permitiendo este tipo de transiciones internas.

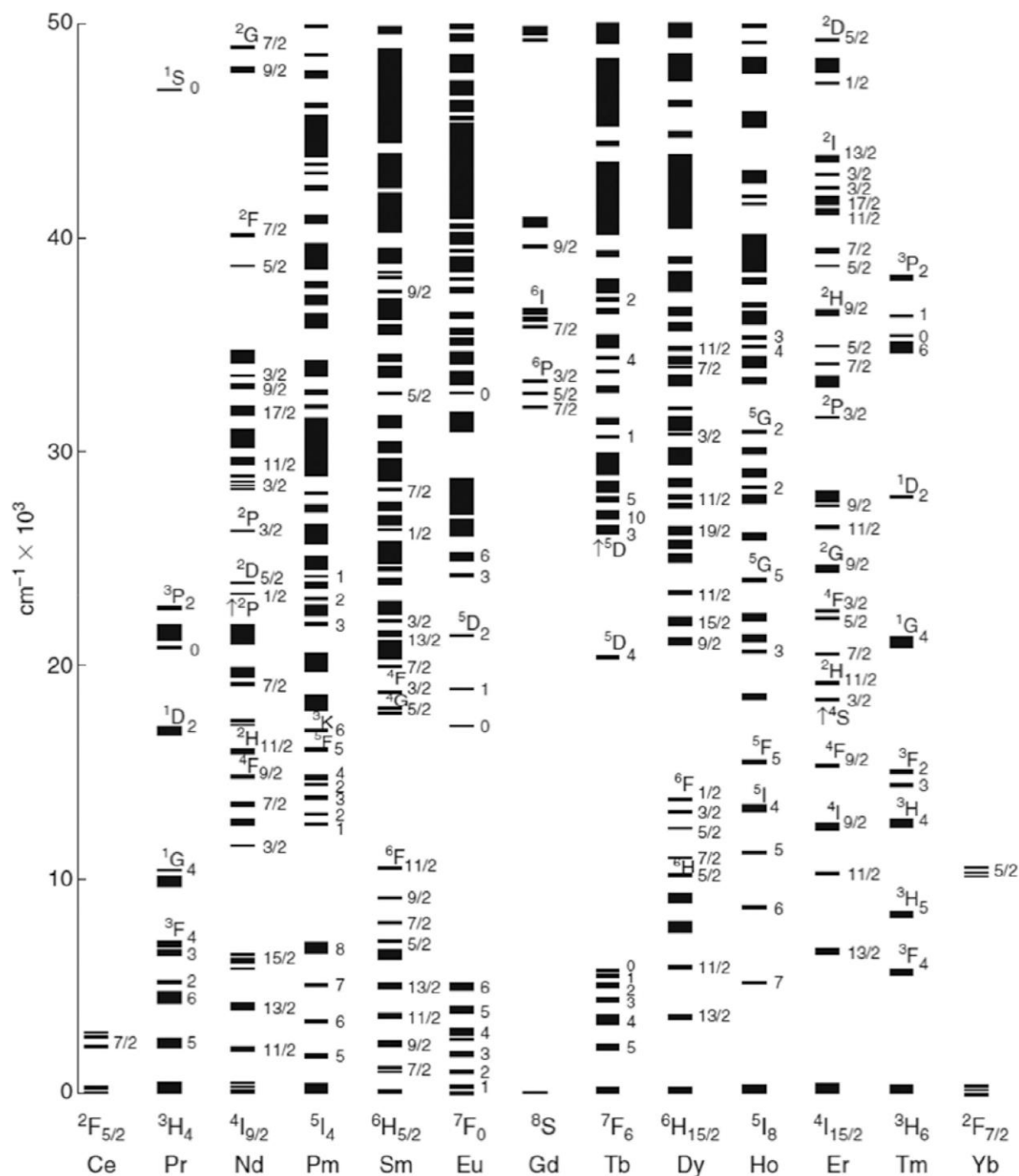


Figura 2-4. Diagrama de estados de energía de los iones lantánidos trivalentes en tris(phenylpicryl)phosphine oxide (TPPO) [5].

### 2.2.1. Teoría de Judd-Ofelt

Una vez conocido el esquema de niveles de un ion lantánido dentro de una matriz cristalina, lo siguiente sería intentar determinar cómo son las transiciones ópticas entre estos niveles, si son radiativas o no, qué tiempos de vida tienen, etc.

En un principio, las transiciones que tienen lugar en las tierras raras ocurren entre niveles de una configuración 4f, no están permitidas por orden dipolar eléctrico, según la regla de Laporte. Se comprobó que los valores experimentales eran mucho mayores que los calculados para transiciones de cuadrupolo eléctrico y las dipolares magnéticas no eran válidas para ajustar todas las transiciones.

Por lo tanto, las transiciones debían ser de orden dipolar eléctrico y el mecanismo por el cual tienen lugar fue reportado por van Vleck en 1937 [6]. Al introducir el ion dentro de la matriz, las interacciones con campo cristalino y con las vibraciones de la red provocan la mezcla de estados de distinta paridad. Se mezclan estados con mismo número cuántico J, pero distintos números S y L. De esta manera la regla de Laporte se relaja ligeramente y las transiciones ocurren con mayor probabilidad.

Posteriormente, Judd y Ofelt presentaron en 1962 trabajos independientes [7], [8] en los que cuantificaron las ideas de van Vleck y explicaban el cálculo teórico de las probabilidades de transición radiativa para iones lantánidos. Esta teoría ha sido probada con éxito en un gran número de iones y matrices, con algunas simplificaciones y consideraciones previas.

Una de las consideraciones más importantes para tener en cuenta es que el cálculo debe realizarse para temperatura ambiente. Se supone que las distintas componentes de los multipletes Stark están igualmente pobladas, y esto ocurre al menos a temperatura ambiente. Con esto, la intensidad de línea  $S_{ed}$  se expresa en función de 3 parámetros empíricos ( $\Omega_t$ ) conocidos como parámetros de Judd-Ofelt.

$$S_{ed}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle \phi_J \| U^{(t)} \| \phi'_{J'} \rangle|^2 \quad (23)$$

Los elementos reducidos de matriz del operador  $U^{(t)}$  no son muy sensibles al entorno en el que se encuentra la tierra rara, pudiéndose hacer el cálculo con alguna de las tablas reportadas para ciertas matrices. Aunque si es posible hacer el cálculo para la matriz en la que se tiene imbuido el ion, más exacto será el resultado.

Las reglas de selección para las transiciones dipolares eléctricas son las siguientes:

- a)  $\Delta S = 0$
- b)  $\Delta L = 0, \pm 1$  con  $L = 0 \rightarrow L' = 0$  esta prohibida
- c)  $\Delta J \leq 6$
- d) Si el ion tiene un numero par de electrones
  - i.  $J = 0 \rightarrow J' = 0$  esta prohibida
  - ii.  $J = 0 \rightarrow J'$  impares, son transiciones débiles
  - iii.  $J = 0 \rightarrow J' = 2, 4, 6$  son transiciones intensas

Se ha comprobado experimentalmente que las transiciones que ocurren mayoritariamente en las tierras raras son dipolares eléctricas forzadas, en algunos casos se producen transiciones dipolares magnéticas, de intensidad mucho menor, en cambio no hay evidencia de transiciones cuadrupolares eléctricas, por lo que solo estudiaremos las dos primeras.

A partir de la expresión de la intensidad de línea  $S_{ed}$ , se puede calcular la fuerza de oscilador  $f_{ed}$  dipolar eléctrica mediante:

$$f_{ed}(J \rightarrow J') = \frac{8\pi^2 mc}{3h\lambda_m(2J+1)_{abs}} S_{ed} \quad (24)$$

donde  $m$  es la masa del electrón,  $c$  es la velocidad de la luz,  $h$  es la constante de Planck y  $\lambda_m$  es la longitud de onda media de la transición.

Las transiciones dipolares magnéticas ocurren debido a la interacción magnética Spin-Órbita y a la interacción del ion con la radiación electromagnética. Este tipo de transiciones

suelen ser débiles comparadas con las dipolares eléctricas, y solo ocurren si  $\Delta J = 0, \pm 1$ . Las intensidades de línea se pueden calcular mediante la siguiente expresión:

$$S_{md} = \left( \frac{e \hbar}{2mc} \right)^2 * \left[ \sum_{\alpha SL, \alpha' S' L'} C(\alpha SL) C(\alpha' S' L') \langle [\alpha SL]J || L + 2S || [\alpha' S' L']J' \rangle \right]^2 \quad (25)$$

Donde  $\frac{e \hbar}{2mc}$  es el magnetón de Bohr y su valor es  $9,273 * 10^{-21} \text{ esu} * \text{cm}$ ,  $C(\alpha SL)C(\alpha' S' L')$  son los coeficientes de mezcla de los niveles involucrados y los elementos de matriz se pueden calcular a partir de la expresión de Carnall [9]:

$$\begin{aligned} \Delta J = 0 &\rightarrow \langle [\alpha SL]J || L + 2S || [\alpha' S' L']J' \rangle \\ &= \delta(\alpha, \alpha') \delta(S, S') \delta(L, L) * \left[ \frac{2J+1}{4J(J+1)} \right]^{1/2} \\ &* [S(S+1) - L(L+1) + 3J(J+1)] \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \Delta J = -1 &\rightarrow \langle [\alpha SL]J || L + 2S || [\alpha' S' L']J' \rangle \\ &= \delta(\alpha, \alpha') \delta(S, S') \delta(L, L) \\ &* \left[ \frac{((S+L+1)^2 - J^2)(J^2 - (L-S)^2)}{4J} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \Delta J = 1 &\rightarrow \langle [\alpha SL]J || L + 2S || [\alpha' S' L']J' \rangle \\ &= \delta(\alpha, \alpha') \delta(S, S') \delta(L, L) \\ &* \left[ \frac{((S+L+1)^2 - (J+1)^2)((J+1)^2 - (L-S)^2)}{4(J+1)} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (28)$$

A la hora de realizar los cálculos experimentales, se debe introducir una corrección para compensar los dipolos presentes en la matriz del material y el campo eléctrico de la luz incidente. A esta corrección se la conoce como corrección de campo local de Lorentz y tiene un valor de  $(n^2+2)^2/9$ . Para obtener el ajuste correspondiente a medidas de absorción se debe multiplicar el término anterior por  $1/n$ . Para las medidas de emisión hay que multiplicar la

corrección de absorción por  $n^2$ . En el caso de transiciones dipolares magnéticas, que veremos más adelante, no se necesita la corrección de Lorentz, y los factores de corrección serían  $n$  y  $n^3$ . Los factores de corrección quedarían de la siguiente manera:

$$\chi_{ed} = \frac{(n^2+2)^2}{9n}, \quad \chi_{md} = n \quad (\text{absorción}) \quad (29)$$

$$\chi_{ed} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}, \quad \chi_{md} = n^3 \quad (\text{emisión}) \quad (30)$$

Donde  $n$  es el índice de refracción del medio y puede ser tomado como un valor constante o puede ser tomado como un valor en función de la longitud de onda de la luz incidente.

La fuerza de oscilador total, teniendo en cuenta ambas contribuciones, se puede escribir como:

$$f(J \rightarrow J') = \frac{8\pi^2 mc}{3h\lambda_m(2J+1)_{abs}e^2} \{ (e^2)S_{ed}\chi_{ed} + S_{md}\chi_{md} \} \quad (31)$$

tener en cuenta la introducción de  $e^2$  para el correcto ajuste de unidades.

A partir de las expresiones de la fuerza de oscilador o de la intensidad de línea, se pueden obtener las probabilidades de transición radiativas para los distintos niveles de energía:

$$A_{ed}(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)_{em}\lambda_m^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ed}(J \rightarrow J') \quad (32)$$

$$A_{md}(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4}{3h(2J+1)_{em}\lambda_m^3} n^3(J \rightarrow J') \quad (33)$$

Para poner en práctica la teoría de Judd-Ofelt debemos calcular primero las intensidades de línea experimentales a partir del espectro de absorción de la muestra a estudiar. G. F.

Imbusch y R. Kopelman [10] calculan la intensidad de línea experimental para transiciones dipolares eléctricas mediante la siguiente expresión.

$$\int \sigma(\nu) d\nu = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{8\pi^3 \nu}{3hc} \left[ \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{1}{n} \right] \frac{1}{g_a} S_{ED} \quad (34)$$

donde  $\sigma(\nu)$  es el coeficiente normalizado de absorción y  $\sigma(\nu) = N^{-1}k(\nu)$  y N es el número de centros por unidad de volumen. Esta ecuación no nos es del todo válida puesto que nuestro equipo mide en densidad óptica (O.D.). Aplicando la ley de Lambert-Beer podemos realizar este cambio

$$I = I_0 e^{-k(\nu)d} \quad (35)$$

$$O.D. = \log \frac{I_0}{I} = \frac{k(\nu)d}{\ln 10} = \frac{\sigma(\nu)Nd}{\ln 10} \quad (36)$$

y realizando ahora el cambio de diferenciales para trabajar con longitudes de onda:

$$c = \lambda\nu \rightarrow d\nu = \frac{c}{\lambda^2} d\lambda \quad (37)$$

por tanto, la absorción integrada cumple:

$$\int \sigma(\nu) d\nu \simeq \frac{c}{\lambda^2} \int \sigma(\lambda) d\lambda = \frac{c}{\lambda^2} \frac{\ln 10}{Nd} \int O.D.(\lambda) d\lambda \quad (38)$$

y se concluye que:

$$S_{ED} = \frac{3hc(2J+1)_{abs}}{8\pi^3} n \left( \frac{3}{n^2+2} \right)^2 \frac{\ln 10}{Nd\lambda} \int O.D.(\lambda) d\lambda \quad (39)$$

Donde d es el espesor de la muestra, h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz en el vacío.



Estos valores experimentales se comparan con los valores teóricos de la ecuación ( 23) y se minimizan las diferencias para obtener los 3 parámetros de Judd-Ofelt  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ . Con estos parámetros ya podemos calcular las probabilidades de transición radiativa, tanto dipolar eléctrica, como dipolar magnética y la probabilidad total:

$$A_T = A_{ed} + A_{md} \quad (40)$$

obtener una predicción de los tiempos de vida media radiativos,

$$\tau_R^{-1} = \sum A_T(J \rightarrow J') \quad (41)$$

y los “branching ratios” como el porcentaje de emisión de una transición respecto del multiplete:

$$\beta_{JJ'} = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum A_T(J \rightarrow J')} = \tau_R A_T(J \rightarrow J') \quad (42)$$

En algunas ocasiones las muestras se presentan en forma de polvo, lo que hace bastante difícil realizar una estimación del espesor de la muestra. Para ello Cantelar et al. [11] propusieron un método alternativo aplicado al  $\text{Er}^{3+}$  que se detalla a continuación. Primero se obtienen unas medidas relativas de las intensidades de línea de dipolo eléctrico asociadas a cada banda de absorción, a través del espectro de absorción, de la siguiente manera:

$$S_{ed}^{mea}(J \rightarrow J') = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \frac{C_{JO}}{\lambda_m} \int O.D.(\lambda) d\lambda \quad (43)$$

Donde  $C_{JO}$  es un coeficiente de proporcionalidad que relaciona los momentos dipolares relativos y absolutos de la siguiente manera:

$$\Omega_t = C_{JO} w_t \quad (t = 2, 4, 6) \quad (44)$$

Comparando estos valores experimentales relativos con los calculados (relativos también) y minimizando las diferencias se obtienen los  $w_t$ .

$$S_{ed}^{rel} = S_{ed}^{mea} / C_{JO} \quad (45)$$

$$S_{edth}^{rel} = \sum_{t=2,4,6} w_t |\langle \phi_J \| U^{(t)} \| \phi'_{J'} \rangle|^2 \quad (46)$$

Posteriormente se calibran los valores de  $C_{JO}$  a través de la vida media experimental del nivel  $^4I_{13/2}$  puesto que la elevada diferencia de energía entre este nivel y el fundamental permite ignorar contribuciones no radiativas. Además, si la energía máxima de fonón de la red es inferior a  $1050 \text{ cm}^{-1}$ , esta transición se puede considerar como totalmente radiativa ( $\tau_{exp} \approx \tau_R$ ). Para proseguir con el método, hay que calcular la probabilidad de transición total, que en este nivel incluye dipolo eléctrico y magnético:

$$A_T = A_{ed} + A_{md} = \tau_{exp}^{-1} \approx \tau_R^{-1} \quad (47)$$

La probabilidad de transición eléctrica se calcula como:

$$A_{ed}(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda_m^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} C_{JO} S_{edth}^{rel}(J \rightarrow J') \quad (48)$$

Y la probabilidad de transición magnética como:

$$A_{md}(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4}{3h(2J+1)\lambda_m^3} n^3 S_{md}(J \rightarrow J') \quad (49)$$

Despejando se obtiene el valor de  $C_{JO}$  y a continuación se procede a calcular los valores de  $\Omega_t$  para poder calcular las vidas medias radiativas de cada multiplete y los “branching ratios” a través de las ecuaciones (41) y (42).

### 2.2.2. Transferencia de energía

En los sistemas diluidos (con poca concentración de dopantes) es posible despreciar los procesos de interacción ion-ion. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de iones, la distancia entre ellos disminuye y, por tanto, aumenta la probabilidad de interacción entre ellos.

La interacción entre iones puede provocar fenómenos de transferencia de energía. En estos procesos, un ion que se encuentra en un estado excitado puede ceder toda o parte de su energía a un segundo ion dando lugar a la excitación de éste. El primer ion se denomina donador y el segundo ion recibe el nombre de aceptor. Estos procesos de transferencia de energía se pueden dar entre iones de la misma especie o entre iones distintos.

Los procesos de transferencia de energía radiativa involucran la emisión y la absorción de un fotón, por lo que también se conocen como procesos de reabsorción. El estado excitado del ion donador se relaja al nivel fundamental a través de la emisión de un fotón. Este fotón tras recorrer una cierta distancia en la matriz es absorbido por el ion aceptor, que transita al estado excitado. Estos procesos de reabsorción se pueden detectar de diversos modos:

- La forma de la línea del espectro es dependiente de la morfología de la muestra, la geometría de recolección y la concentración de iones.

- En determinadas circunstancias este proceso puede provocar un alargamiento aparente del decaimiento temporal de la luminiscencia, alterando ficticiamente el valor de la vida media.

En los procesos de transferencia de energía no radiativa se transfiere desde el ion donador al aceptor sin la emisión de fotones, y puede clasificarse de diversas formas:

1) Atendiendo a la conservación de energía se clasifican en:

- Resonante, en el que las diferencias energéticas entre los estados de mayor y menor energía son iguales.

- No resonante o asistida por fonones, cuando existe una diferencia de energía significativa entre los niveles de mayor energía, y parte de esa energía es cedida a la red en forma de calor.

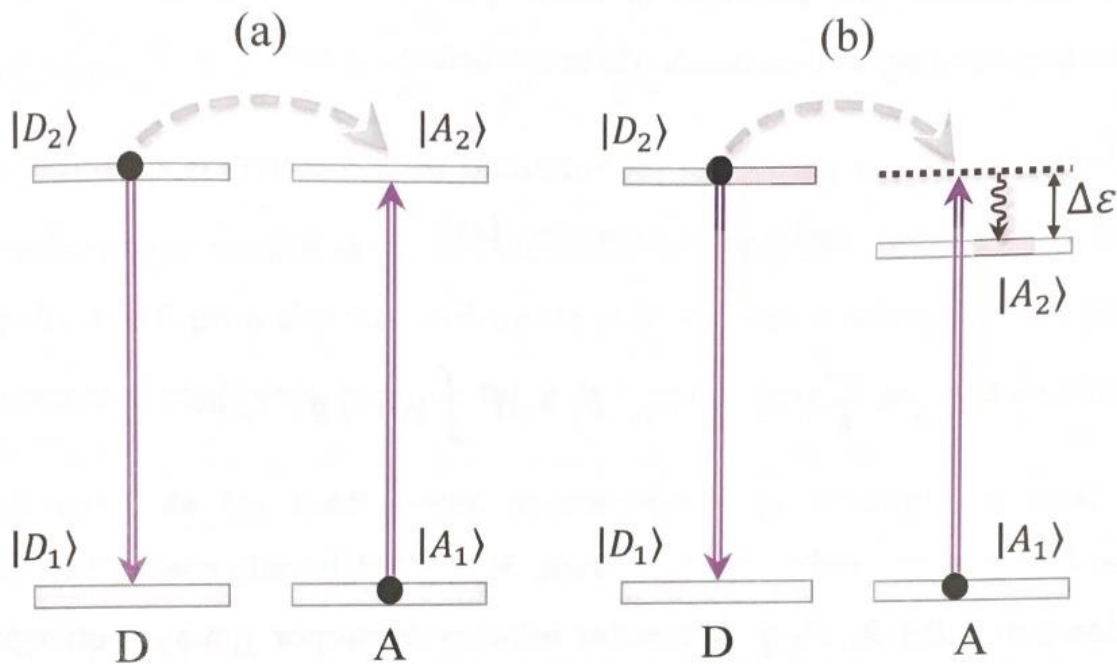


Figura 2-5. Procesos de transferencia de energía a) resonante y b) asistida por fonones.

2) Atendiendo a los mecanismos involucrados se clasifican en:

- Difusión o migración, en el que los iones donores y aceptores son de la misma especie y la transferencia implica los mismos niveles energéticos. En este caso la energía se difunde a través de la red sin pérdidas.
- Relajación cruzada, se trata de un proceso que involucra a distintos iones o transiciones.

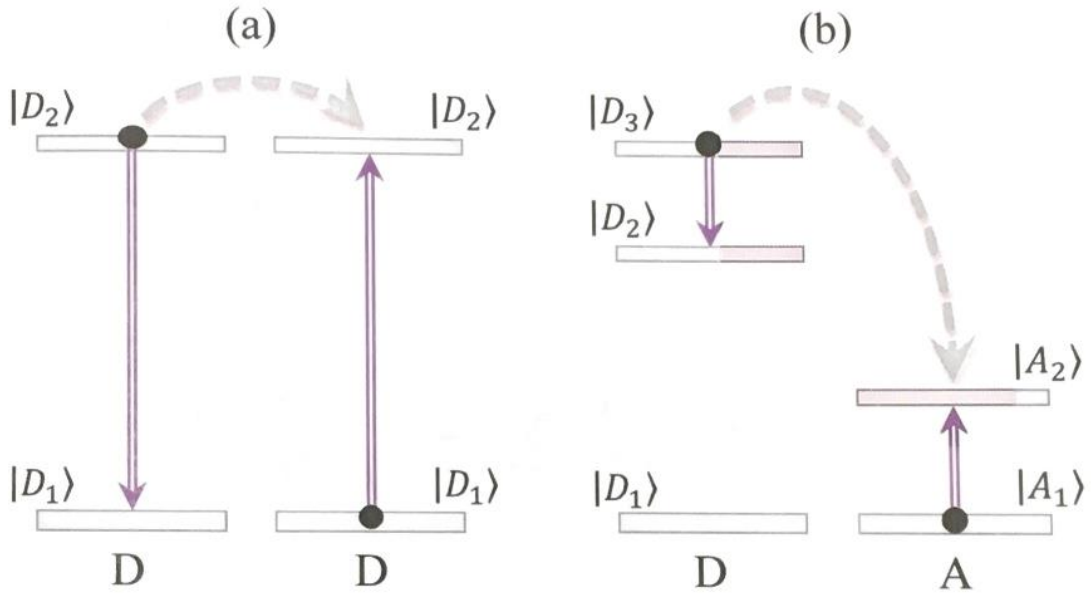


Figura 2-6. Procesos de transferencia de energía entre iones; a) difusión y b) relajación cruzada.

El método reportado por Ozawa [12] permite establecer una relación entre la intensidad luminiscente ( $I$ ) y la concentración de impurezas ( $x$ ), con la posibilidad de obtener un valor a partir del cual se produciría un aumento de la probabilidad de desexcitación no radiativa debido a la transferencia de energía entre iones, frente a la emisión de luz. Esta relación queda reflejada mediante la siguiente expresión:

$$I = Ax(1 - x)^Z \quad (50)$$

Donde  $A$  es una constante típica del material y  $Z$  es el número de cationes cercanos al centro luminiscente, y la concentración a la que se produce el “quenching” se define como  $1/(1+Z)$ . Al reescribir la ecuación en forma logarítmica queda:

$$\log(I/x) = Z \log(1 - x) + C \quad (51)$$

Donde  $C = \log A$  y a partir de la pendiente  $Z$  obtenida de la representación de  $\log(I/x)$  frente a  $\log(1 - x)$  obtenemos un valor teórico de la concentración a partir de la cual se producirá el “quenching” [13].

### 2.2.3. Up-conversion

Existen procesos que involucran dos fotones de excitación y dan lugar a fenómenos no lineales de transferencia con el resultado de conversión energética. Estos procesos, denominados “up-conversion”, pueblan niveles con energía superior a la de excitación, produciendo emisiones de longitudes de onda más corta de las que cabría esperar.

En el apartado anterior se ha tratado la transferencia de energía suponiendo siempre que el ion aceptor se encontraba en el estado fundamental. Sin embargo, en estos procesos, el ion aceptor se encuentra en algún estado excitado. En la Figura 2-7 se muestran los diversos mecanismos que dan lugar a procesos de conversión de energía donde se incluye la eficiencia relativa de dichos procesos en los materiales indicados [14].

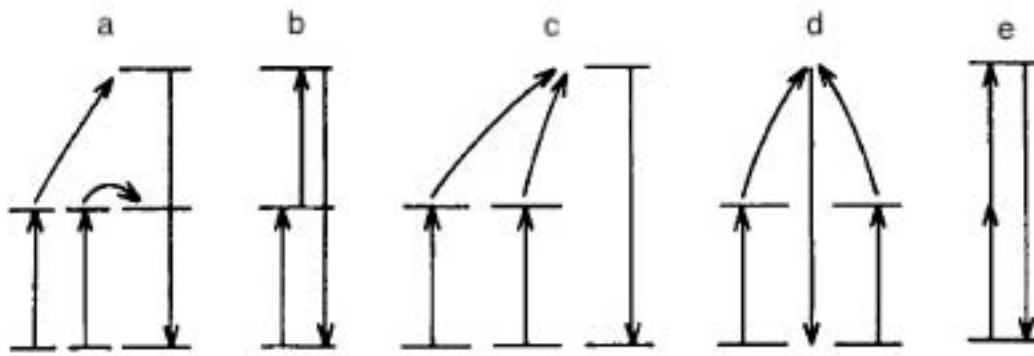


Figura 2-7. Diferentes mecanismos de conversión de energía involucrando a dos fotones; a) dos transferencias consecutivas (ETU)  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ :  $\text{YF}_3$   $\eta \sim 10^{-3}$ , b) absorción de estados excitados (ESA)  $\text{Er}^{3+}$ :  $\text{SrF}_2$   $\eta \sim 10^{-5}$ , c) transferencia cooperativa  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ :  $\text{YF}_3$   $\eta \sim 10^{-6}$ , d) luminiscencia cooperativa  $\text{YbPO}_4$   $\eta \sim 10^{-8}$  y e) absorción de dos fotones de excitación  $\text{Eu}^{2+}$ :  $\text{CaF}_2$   $\eta \sim 10^{-13}$  [14].

Como se indica en la figura anterior, el proceso más eficiente es aquel en el que se producen dos transferencias de energía consecutivas, aunque en ocasiones es posible que se den transferencias de energía adicionales sucesivas, alcanzando niveles aún más energéticos.

La mayoría de los iones lantánidos son susceptibles de presentar fenómenos de up-conversion bajo determinadas longitudes de onda de excitación. En general, en los procesos de up-conversion existe una relación entre la intensidad de emisión y la intensidad de excitación.

De forma general, en ausencia de efectos de saturación, están relacionadas mediante:

$$I_{emi} \propto (I_{exc})^n \quad (52)$$

donde  $n$  representa el número de fotones que intervienen en el proceso.

### 2.3. El ion $\text{Er}^{3+}$ como centro activo

De entre los 17 elementos que conforman las tierras raras, cabe destacar la importancia que presenta el ion erbio como centro ópticamente activo. Debido a sus propiedades electrónicas, este ion se utiliza como impureza en diversas matrices para el estudio de varios efectos físicos. El uso del  $\text{Er}^{3+}$  como ion activo hace posible obtener eficientes procesos de up-conversion bajo radiación infrarroja para aplicaciones tan variadas como detección de tumores, soluciones líquidas o sensores de temperatura. [15], [16]. También posee niveles de energía que coinciden con algunas de las ventanas más importantes en telecomunicaciones. En la Figura 2-9. Principales niveles energéticos del  $\text{Er}^{3+}$ . Figura 2-9 se muestra un esquema de niveles parcial del ion  $\text{Er}^{3+}$ . Un efecto muy importante a tener en cuenta en el  $\text{Er}^{3+}$  es que la luminiscencia se ve fuertemente afectada con la presencia de iones hidroxilo [17]–[19] en la muestra. Esto se debe al solapamiento del segundo armónico de vibración de la molécula  $\text{OH}^-$  con el segundo estado excitado del  $\text{Er}^{3+}$ , lo que provoca una elevada probabilidad de desexcitación no radiativa. A modo de ejemplo se muestra la Figura 2-8 que recoge la intensidad de emisión de una muestra de  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  dopada con  $\text{Er}^{3+}$  en función de la humedad en la muestra (expresado en forma del tiempo de secado de las muestras en un horno en vacío para eliminar la humedad). Se entiende que cuanto mayor es el tiempo de desecado de las muestras menor cantidad de humedad hay en las muestras. Para poder comparar la luminiscencia de la serie de muestras, la intensidad de emisión de la muestra se normalizó con la cantidad de polvo presente en el pellet de KBr a través de los espectros de absorción.

Se puede apreciar un aumento de la intensidad de emisión conforme aumenta el tiempo de secado en el horno hasta 60 minutos, valor a partir del cual la intensidad de emisión se estabiliza. Esto parece hecho debe estar relacionado con el quenching de la luminiscencia con la presencia de iones hidroxilo en la muestra.

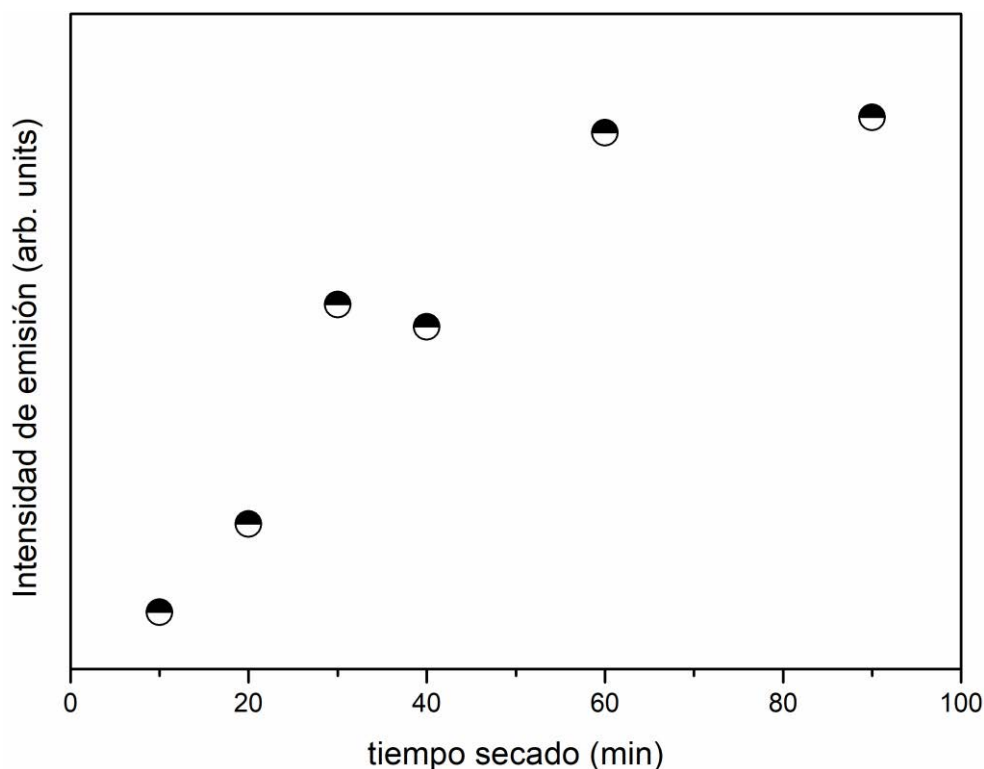


Figura 2-8. Intensidad de emisión frente al tiempo de secado (mayor tiempo equivale a menor humedad relativa en la muestra) medido para una muestra de  $\text{Li}_5\text{La}_{2.95}\text{Er}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  bajo excitación directa en 270 nm.

### 2.3.1. Principales emisiones infrarrojas

- $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (1500 nm)

Dentro de todas las emisiones que posee el Erblio, esta transición ha sido probablemente la más estudiada debido a sus óptimas características para generar emisión estimulada: elevada vida media, alta eficiencia cuántica y posibilidad de ser bombeada mediante diodos láser.

Esta transición se sitúa en la ventana óptica del campo de las telecomunicaciones, por lo que este ion se ha usado ampliamente como amplificador óptico.

- $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (980 nm)

Esta transición coincide con la única transición del ion  $\text{Yb}^{3+}$ . La sección eficaz de absorción del  $\text{Yb}^{3+}$  es muy superior a la del  $\text{Er}^{3+}$  por lo que es muy habitual codopar los materiales con



estos dos iones donde luego se producen transferencias de energía del ion  $\text{Yb}^{3+}$  al nivel  $^4\text{I}_{11/2}$  del  $\text{Er}^{3+}$ , con el fin de generar procesos de up conversion altamente eficientes.

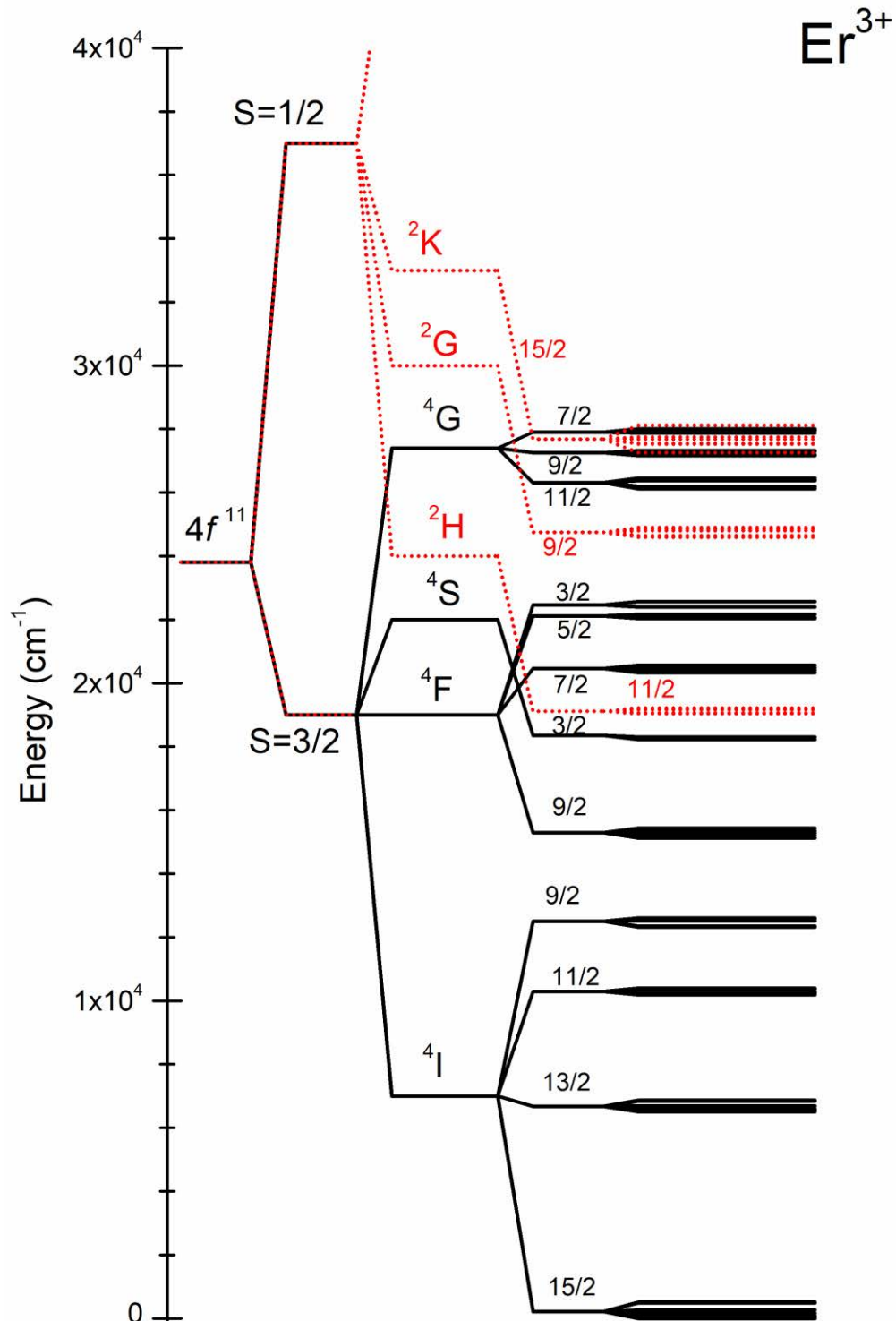


Figura 2-9. Principales niveles energéticos del  $\text{Er}^{3+}$ .

- $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  (850 nm)

Esta transición se encuentra en la zona infrarroja del espectro conocida como ventana fisiológica del tejido humano, debido a que la dispersión de la luz debido a al agua y la hemoglobina es casi despreciable [20]. Esta característica ha permitido el uso en aplicaciones biológicas como sonda de temperatura celular, bioimagen fluorescente o terapias anti-cáncer [21]–[25].

### 2.3.2. Principales emisiones visibles

La emisión en la zona visible de mayor importancia sería la emisión verde asociada a la relajación radiativa desde los multipletes  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$  al nivel fundamental. Ambos niveles se encuentran muy próximos energéticamente, situación que en condiciones de temperatura ambiente supone un equilibrio dinámico entre ambos. Como resultado, ambos estados presentan un tiempo de vida media común que se puede calcular mediante la termalización de ambos estados a partir de la siguiente expresión [26].

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{g_H A_{rad}^H \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) + g_S A_{rad}^S}{g_H \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) + g_S} \quad (53)$$

Donde  $g_H$  y  $g_S$  son las degeneraciones de los estados  $\left(\frac{2J+1}{2}\right)$ ,  $\Delta E$  es la diferencia de energía entre ambos niveles (la mínima, no de los baricentros),  $T$  es la temperatura ambiente en K y  $k_B$  es la constante de Boltzman.

La presencia de niveles en equilibrio térmico en el erbio hace posible su utilización en aplicaciones de termometría. A temperatura ambiente, la emisión del nivel inferior es generalmente mayor que la del nivel superior. El incremento de la energía térmica provocado por el calentamiento de la muestra hace posible que se pueble el estado superior, de forma que aumenta la emisión relativa respecto al nivel inferior. Este método se conoce por sus siglas en ingles FIR (*fluorescence intensity ratio*) y mide la variación en la emisión de los niveles en

equilibrio térmico en función de la temperatura de las muestras [27]–[29]. El ratio de emisiones (FIR) se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$\Delta = FIR = \frac{g_2 A_{02} h \nu_{02}}{g_1 A_{01} h \nu_{01}} \exp\left(\frac{-\delta E}{k_B T}\right) = C \exp\left(\frac{-\delta E}{k_B T}\right) \quad (54)$$

Donde  $B$  incluye las degeneraciones de los estados emisores, las probabilidades de transición y las frecuencias de la emisión de ambas transiciones. Generalmente los parámetros  $C$  y  $\delta E$  se obtienen por medio de un ajuste lineal del estudio de diferentes temperaturas. Para poder comparar las propiedades termométricas de diferentes materiales, es vital utilizar una magnitud que en este caso se conoce como sensibilidad térmica relativa ( $S_{REL}$ ):

$$S_{REL} = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right| = \left( \frac{\delta E}{k_B T^2} \right) \quad (55)$$

La incertidumbre en la temperatura se puede obtener mediante la siguiente ecuación:

$$\delta T = \frac{1}{S_{REL}} \frac{\delta \Delta}{\Delta} \quad (56)$$

La emisión en la franja roja del espectro corresponde a la transición  $^4F_{9/2}$  al estado fundamental y generalmente presenta una baja eficiencia cuántica. El ion  $\text{Er}^{3+}$  también tiene transiciones radiativas en la zona azul del espectro, aunque de muy baja eficiencia cuántica y generalmente poco estudiadas. En el siguiente esquema se pueden observar las principales emisiones del ion  $\text{Er}^{3+}$  mencionadas anteriormente.

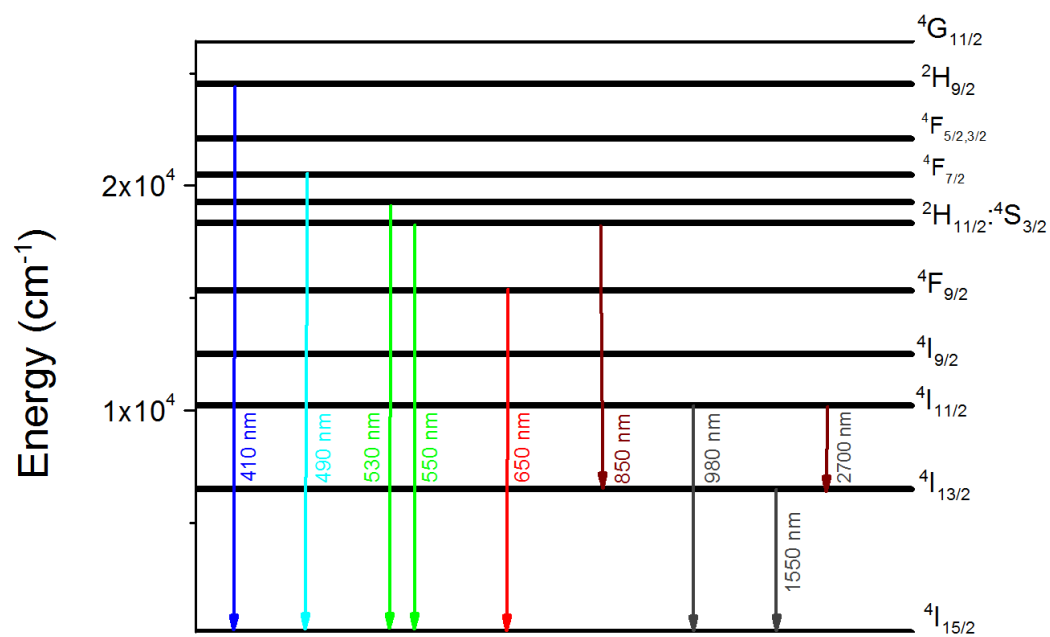


Figura 2-10. Principales emisiones del  $\text{Er}^{3+}$ .

## Capítulo 3. Técnicas experimentales

### 3.1. Síntesis de materiales

La síntesis de los materiales cerámicos policristalinos objeto de estudio en esta tesis, ha sido llevada a cabo mediante el método cerámico debido a la sencillez de su preparación, por ello es uno de los métodos más utilizados para la preparación de materiales inorgánicos. Este método se basa en la mezcla de sales binarias de alta pureza en las proporciones estequiométricas adecuadas, óxidos en nuestro caso, previamente deshidratados. Mediante una molienda (o sucesión de ellas) se homogeniza la mezcla y se disminuye el tamaño de grano. Posteriormente, la mezcla molida se prensa en pastillas de pequeño diámetro para favorecer la cohesión de las partículas y se introduce en un horno a alta temperatura para estimular la reacción de estado sólido. Este método presenta ciertos inconvenientes:

- Distancia de difusión. Normalmente los iones deben recorrer una larga distancia de difusión para formar la nueva especie. Esto se debe a los grandes tamaños de grano de las materias primas de partida, y a la presencia de varios óxidos primarios. Este problema se suele solucionar mediante etapas de molienda intermedias para favorecer la homogenización de la mezcla y disminuir los tamaños de grano, facilitando así la difusión. También se puede aumentar la temperatura de sinterización para favorecer la movilidad atómica y aumentar los tiempos en el horno, aunque una buena molienda (o sucesivas) debería servir para obtener una buena reacción.
- Fases no homogéneas. Esto se debe a una incompleta reacción por parte de los reactivos, bien por un tamaño de grano demasiado grande (molienda no homogénea o escasa) o bien por la sublimación de los reactivos a altas temperaturas.
- Tamaño de partícula no controlado. Al utilizar elevadas temperaturas durante el proceso de sinterización, los granos formados pueden ser mayores de lo deseado y de formas irregulares.

Los equipos utilizados durante la síntesis fueron un mortero de ágata, una prensa hidráulica de Carver, Inc. modelo 4350L, un troquel metálico de 3 piezas y un horno tipo mufla de la marca carbolite modelo 1400.

## 3.2. Caracterización microestructural

### 3.2.1. Difracción de rayos X (*X-Ray Diffraction XRD*)

La técnica de difracción de rayos X es una técnica no destructiva que se ha utilizado para obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de la estructura cristalina. Por medio del ángulo de reflexión de los electrones, podemos conocer la orientación de los cristales en la muestra y su estructura cristalina. La condición de difracción viene determinada por la ley de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (57)$$

Para la realización de estas medidas se utilizaron dos equipos:

1. Difractómetro automático Philips modelo X'Pert equipado con una fuente de radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) y un monocromador de grafito. Se utilizó un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA. Se analizó el rango  $2\theta$  de  $10\text{-}70^\circ$  con un paso de  $0.05^\circ$  y un tiempo de adquisición de 2.5 s. Este equipo se encontraba en la Universidad Carlos III de Madrid.
2. Difractómetro automático Bruker D8 de alta resolución con una fuente de radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Las medidas con este equipo se realizaron en la Universidad San Pablo CEU por el profesor Ulises Amador Elizondo.

Los espectros de difracción de rayos X fueron analizados mediante el software Fullprof con el fin de realizar un refinamiento de los datos y poder determinar la estructura cristalina, los parámetros de red, posiciones atómicas e identificar posibles fases secundarias. El método empleado para este refinamiento es el método Rietveld, el cual se basa en minimizar

las diferencias entre el difractograma obtenido experimentalmente y el obtenido mediante un modelo creado por el usuario. La bondad del ajuste se analiza con unos factores residuales que se detallan a continuación.

$$R_B(\text{factor de bragg}) = 100 \cdot \sum_i I_{obs,i} - \frac{I_{calc,i}}{\sum_i I_{obs,i}} \quad (58)$$

$$R_{wp}(\text{weighted profile factor}) = 100 \cdot \left\{ \frac{\sum_i [w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2]}{\sum_i [w_i (y_{obs,i})^2]} \right\}^{1/2} \quad (59)$$

$$R_{exp}(\text{factor experimental}) = 100 \cdot \left\{ \frac{(n - p)}{\sum_i [w_i (y_{obs,i})^2]} \right\}^{1/2} \quad (60)$$

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (61)$$

Donde  $n$  es el número total de puntos experimentales,  $p$  es el número de parámetros refinados,  $I_{obs,i}$  es la intensidad experimental en la reflexión  $i$ ,  $w$  es el peso de cada punto e  $y_{obs,i}$  es la intensidad observada en el punto  $i$ .

El factor residual más usado para verificar la bondad del ajuste suele ser el factor de Bragg, cuyo valor óptimo se encuentra por debajo de 10.

### 3.3. Caracterización morfológica

#### 3.3.1. Microscopía electrónica de barrido MEB (*Scanning Electron Microscope SEM*)

Esta técnica se ha utilizado para caracterizar morfológica y composicionalmente la superficie de las muestras. Los electrones se focalizan sobre la superficie de la muestra y por medio de los detectores de los electrones secundarios (SE) y retrodispersados (BSE), se obtiene

información relacionada con la topografía (morfología superficial) de la muestra y su composición química.

Los electrones secundarios provienen de los átomos de la muestra y nos proporcionan información acerca de la topografía de esta. Por otra parte, los electrones retrodispersados permiten obtener información composicional de la muestra. El ángulo de desviación de los electrones restrodispersados depende del peso atómico de los elementos que constituyen el material, y se obtiene una imagen en escala de grises donde se puede apreciar la diferencia composicional de la muestra. Otra característica de esta técnica es la emisión de fluorescencia de rayos X originada por medio de la colisión de un electrón con otro electrón de capas internas de los compuestos. El estudio de esta fluorescencia se denomina espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* EDS). Con esta técnica se puede analizar de forma semicuantitativa la composición química de las muestras. Los elementos analizados son elementos pesados (La, Er, Nb) dado que los elementos más ligeros (O, Li, H) presentan señales muy débiles acompañadas de un amplio margen de error.

Esta técnica requiere las muestras sean conductoras. Si la conductividad de la muestra es pequeña, como consecuencia de la irradiación con un haz de electrones, la muestra queda cargada, disminuyendo la calidad y resolución de la imagen. Para evitar este problema, las muestras cerámicas no conductoras se recubren con una fina capa de carbono por medio de la técnica evaporación catódica.

Los estudios de SEM se realizaron con un microscopio Philips XL30 con filamento de Wolframio, equipado con un detector de rayos X (analizador EDAX Dx4). El voltaje de aceleración de electrones fue de 20 keV. El microscopio se encuentra en los laboratorios de caracterización de materiales, del departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales en la universidad Carlos III de Madrid



### 3.4. Caracterización eléctrica

#### 3.4.1. Medidas de conductividad eléctrica en corriente continua

La ley de Ohm es una de las relaciones empíricas más utilizadas a la hora de estudiar circuitos eléctricos y materiales conductores. Esta ley establece una relación entre la diferencia de potencial entre dos puntos (V) y la intensidad de corriente eléctrica (I), dando lugar a la resistencia eléctrica (R) que es una medida de la oposición que ejerce un material al flujo de carga a través de él:

$$R = \frac{V}{I} \quad (62)$$

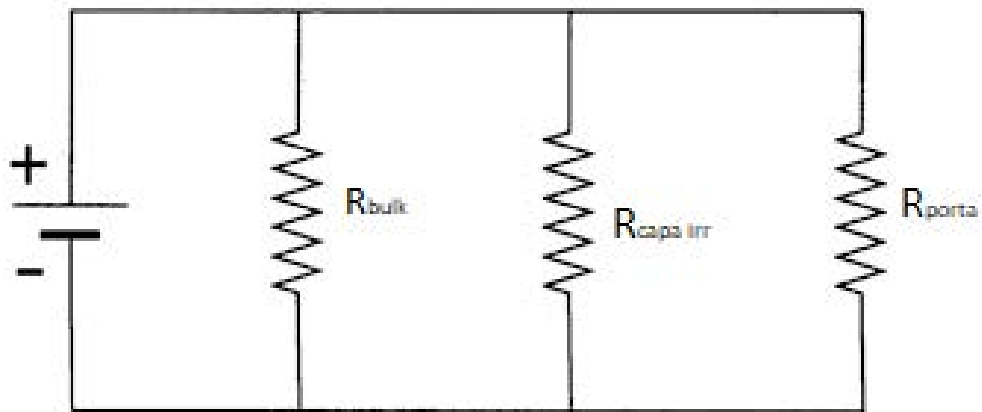
Cuando el valor de la resistencia es constante, se habla de materiales óhmicos, que suelen ser los metales y casi todos los otros conductores; sin embargo, hay materiales en los que la resistencia no permanece constante y se los denomina no óhmicos. Es cierto que para los materiales no óhmicos puede existir algún tramo lineal donde la resistencia sea constante. El valor de la resistencia se expresa en volt/amperio o  $\text{m}^2\text{kgs}^{-1}\text{C}^{-2}$  y a esta unidad se le conoce como ohmio ( $\Omega$ ).

La conductividad eléctrica en corriente continua se debe al movimiento de los electrones dentro de la banda de conducción del material y es una magnitud muy importante en los conductores. En este tipo de materiales las bandas de valencia y de conducción están solapadas y los electrones de valencia son capaces de pasar a la banda de conducción, con lo que se produce la conductividad eléctrica. La conductividad está relacionada con los valores de la resistencia y de las dimensiones de la muestra a través de la siguiente expresión.

$$\sigma = \frac{1}{R_b} \frac{l}{a} \quad (63)$$

donde  $a$  es el área de la muestra, en la dirección perpendicular a la de la corriente, y  $l$  la distancia entre los electrodos.

Los materiales semiconductores y aislantes presentan una diferencia energética entre las bandas de valencia y de conducción, lo que dificulta el salto de los electrones a la banda de conducción y por tanto la conductividad eléctrica de la muestra. La diferencia energética entre las bandas en los materiales aislantes es muy elevada. Sin embargo, se ha observado que, al irradiar ciertos materiales aislantes con iones [30]–[32], se produce un daño considerable en la capa superficial donde se ha producido la irradiación, generando numerosas vacantes debido al daño estructural en esta capa. Estas vacantes provocan la aparición de bandas estrechas dentro del GAP que facilitan el salto de los electrones a la banda de conducción, lo que conlleva la aparición de una pequeña corriente eléctrica en las muestras. Sin embargo, esta corriente es muy pequeña y difícil de detectar debido a que se encuentra cerca del límite de detección del equipo. Cuando se realizan las medidas eléctricas en corriente continua en las muestras irradiadas, se forma un circuito con 3 resistencias en paralelo como el mostrado en la Figura 3-1. Como es de esperar la corriente circulará a través de la resistencia que tenga un valor más pequeño, la de la capa irradiada de forma general ( $R_{\text{capa irr}} < R_{\text{bulk}}$  y  $R_{\text{porta}}$ ). Sin embargo, es posible que la irradiación no haya producido un daño suficiente como para reducir el valor de la resistencia de la capa irradiada frente a las otras dos, no pudiendo realizar la caracterización eléctrica en este caso.



*Figura 3-1. Circuito esquemático del montaje para las medidas de conductividad en muestras irradiadas con 3 resistencias en paralelo, una asociada al bulk, otra a la capa irradiada y otra al portamuestras.*

Las medidas eléctricas en corriente continua se realizaron en una fuente programable Keithley 2410, que combina una fuente de corriente continua con un multímetro de alta impedancia. El portamuestras utilizado se fabricó en el laboratorio de física de la universidad Carlos III de Madrid utilizando hilos de platino y macor, con una elevada resistencia eléctrica,

e incluye un termopar para el control de la temperatura de la muestra. El portamuestras se colocó dentro de un tubo de cuarzo al cual se le aplicaba vacío para minimizar la conductividad a través de la humedad del ambiente. El calentamiento de la muestra se realizó dentro del tubo de cuarzo en un baño maría.



*Figura 3-2. Tubo de cuarzo con el porta muestras y termopar acoplados para las medidas eléctricas en corriente continua.*



*Figura 3-3. Detalle del portamuestras utilizado en las medidas eléctricas en corriente continua. Los electrodos de platino están colocados sobre las piezas de macor, con una móvil con tornillos para fijar la muestra.*

### *Fabricación de contactos eléctricos*

Para la fabricación de los contactos eléctricos se utilizó el método de pulverización catódica o “sputtering”. Esta técnica se basa en la pulverización por bombardeo iónico de un blanco de material a depositar. Los iones proceden del plasma generado por una descarga producida entre dos electrodos en uno de los cuales, el cátodo se sitúa el blanco del material a depositar en nuestro caso usamos un blanco de Al de 99,9% de pureza de 2” de diámetro de la compañía Kurt J. Lesker. Los electrones del plasma, convenientemente acelerados por el campo eléctrico aplicado, son los responsables de mantener el plasma, pues al chocar con los átomos del gas generan más iones y electrones. Los iones son acelerados por el campo aplicado hacia el cátodo, bombardeándolo con la energía suficiente como para arrancar los átomos de aluminio, que posteriormente son recogidos por el sustrato (muestra) en el proceso de crecimiento de la lámina delgada sobre la superficie limpia de la muestra. Como resultado se obtiene una fina capa metálica, cuyo espesor se puede controlar mediante los parámetros ajustables del equipo, como la potencia de la fuente de radio frecuencia, la presión de crecimiento (presión parcial de argón) o el tiempo de crecimiento. Los parámetros de crecimiento utilizados fueron: 1) tiempo de crecimiento 30 minutos, 2) presión total de la cámara durante el crecimiento  $5 \times 10^{-3}$  mbar y 3) potencia de la fuente RF 50 W. Con estos parámetros de crecimiento se obtuvieron unos electrodos de unos 500 nm de espesor.

Para conseguir depositar el aluminio únicamente en los extremos opuestos de la muestra, se aplicó una máscara a las muestras utilizando un delineador de tinta. Al finalizar la deposición de los dos electrodos, la máscara es removida con un baño de acetona en ultrasonidos.

Otro método alternativo utilizado para la fabricación de los electrodos fue la utilización de un coloide con partículas de plata suspendidas. Los electrodos se “pintaron” por medio de un pincel. Esta técnica resulta muy cómoda y rápida, pero lleva asociados ciertos problemas. Al elevar la temperatura por encima de 100 °C el coloide pierde propiedades aglutinantes y, al aplicar un campo eléctrico, se corre el riesgo de que las partículas de plata se muevan por la superficie del material creando caminos alternativos de conducción, o difundiendo dentro de la muestra en la zona dañada.

### *Tipos de contactos eléctricos en materiales aislantes*

Conocer cuáles son los mecanismos de conducción que están ocurriendo en la muestra es de gran importancia para poder interpretar los resultados obtenidos. Algunos mecanismos de conducción dependen de las propiedades eléctricas en el contacto electrodo-muestra. Los contactos eléctricos son de gran importancia en la realización de las medidas eléctricas, ya que controlan la “entrada” y “salida” de los portadores del material.

Los contactos óhmicos son aquellos en los que los portadores fluyen a través del material siguiendo la ley de Ohm. Se podría decir que la cantidad de portadores que entran en el material cada segundo es exactamente igual a los que salen del material o pasan por cualquier sección transversal del mismo. Este tipo de contactos no influyen sobre los mecanismos de conducción que tienen lugar en el material.

En los contactos bloqueantes el aislante siempre puede llevar más portadores de los que suministra el contacto. Es el contacto eléctrico típico que aparece en los aislantes cuando se encuentran en contacto con un metal. Al tener niveles de Fermi diferentes, medidos respecto al nivel de vacío, se forma una situación de no equilibrio, por lo que se produce un flujo de carga hasta que se alcanza una nueva situación de equilibrio. Este flujo de carga se caracteriza por la aparición de una barrera de potencial que dificulta la entrada de portadores de carga al material.

A los mecanismos de conducción que dependen de las propiedades eléctricas en el contacto electrodo-muestra (interfase) se los conoce como limitados por el electrodo y, entre ellos, se encuentra la emisión Schottky, tunneling Fowler-Nordheim y tunneling directo. Hay otros mecanismos de conducción que dependen únicamente de las propiedades del dieléctrico y se conocen como limitados por el bulk. Entre ellos se encuentran los procesos de “hopping conduction”, conductividad óhmica, conductividad iónica y conductividad limitada por el borde de grano [33].

En cuanto a los mecanismos limitados por el electrodo, los mecanismos en los que ocurre “tunneling” requieren espesores muy pequeños ( $<100 \text{ \AA}$ ) [33], por lo que no se apreciaron en nuestras medidas. Sin embargo, la emisión Schottky aparece cuando los electrones obtienen suficiente energía como para saltar la barrera de potencial en el electrodo y penetrar en la

muestra. Esta emisión Schottky aparecerá en nuestras medidas en las zonas de muy bajo campo (-10 y 10 V) donde se observa un comportamiento no lineal en las curvas I-V. Una vez superada la barrera de potencial en el electrodo, se observa un comportamiento lineal en las curvas I-V, que será de donde se obtengan los valores de la resistencia de la muestra. En esta zona lineal ocurren los procesos limitados por el bulk. En nuestro caso, el proceso más probable de que ocurra es “hopping conduction”. La conductividad electrónica en las muestras irradiadas ocurre debido a electrones liberados desde las vacantes aniónicas en la muestra, y van “saltando” entre vacantes generando la corriente eléctrica. Al estudiar la dependencia de la resistencia con la temperatura, la pendiente se puede ajustar por medio de una expresión tipo Arrhenius representando la resistencia frente al inverso de la temperatura, obteniendo un ajuste exponencial que confirma el proceso de hopping conduction.

### 3.4.2. Espectroscopía de impedancia eléctrica

La medida clásica de la resistencia en corriente continua no es posible en materiales conductores iónicos, debido a que los portadores de carga son iones que no son capaces de abandonar el material y completar el circuito. En este caso, los iones se desplazarían hacia uno de los electrodos y se acumularían ahí, con lo que el campo eléctrico dentro del material tendería a cero en el límite de tiempos largos al aplicar un voltaje constante. Para medir la respuesta de estos conductores iónicos es necesario recurrir a corrientes alternas donde se altere la polaridad de la corriente y de esta forma se evita la acumulación de portadores en uno de los electrodos. La técnica que estudia la respuesta eléctrica de los materiales en función de la frecuencia de la corriente alterna aplicada, se denomina espectroscopía de impedancia. Esta técnica es una muy potente y permite obtener información acerca de inhomogeneidades eléctricas, interfaces electrodo/electrolito, ferroelectricidad, etc.

Estos materiales presentan un comportamiento mucho más complejo y es necesario abandonar el concepto de resistencia y aplicar en su lugar el concepto de impedancia. En la espectroscopía de impedancia se mide en un rango amplio de frecuencias, aplicando una excitación, voltaje alterno  $V(t)$  a través de la muestra y se recoge la señal de la corriente  $I(t)$ . La señal de excitación como una función armónica de frecuencia y expresada como una función del tiempo podemos expresarla:

$$V(t) = V_0 \cos \omega t = V_0 e^{i\omega t} \quad (64)$$

En un sistema lineal, la señal respuesta,  $I(t)$ , está fuera de fase ( $\phi$ ) y tiene una amplitud diferente,  $I_0$ :

$$I(t) = I_0 \cos (\omega t + \phi) = I_0 e^{i(\omega t + \phi)} \quad (65)$$

Se puede calcular la impedancia del sistema con una expresión análoga a la ley de Ohm:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t + \phi)}} = Z_0 e^{i\phi} \quad (66)$$

y aplicando la relación de Euler podemos obtener la impedancia como un número complejo:

$$Z(\omega) = e^{i\phi} = Z_0(\cos \phi + i \sin \phi) = Z'(\omega) + i Z''(\omega) \quad (67)$$

La impedancia es una magnitud compleja, y su inverso se conoce como la admitancia  $Y(\omega)$ , que se compone de una parte real, asociada a las contribuciones resistivas del material, y una parte compleja asociada a las contribuciones capacitivas. El circuito más simple para explicar la impedancia consiste en un circuito RC en paralelo, donde la resistencia se asocia a la parte real de la impedancia y el condensador a la parte imaginaria.

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} = \frac{1}{R} + \frac{1}{iX_c} = \frac{1}{R} - i\omega C \quad (68)$$

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 - i\omega RC} \quad (69)$$

Las componentes reales e imaginarias de la impedancia pueden obtenerse mediante:

$$Z'(\omega) = \frac{R}{\omega^2 R^2 C^2 + 1} \quad (70)$$

$$Z''(\omega) = \frac{\omega R^2 C}{\omega^2 R^2 C^2 + 1} \quad (71)$$

La permitividad dieléctrica compleja está también relacionada con la impedancia de la muestra, donde la parte real de la impedancia corresponde con la parte imaginaria de la permitividad compleja y viceversa. Las expresiones de la permitividad son las siguientes:

$$1/R_p = \omega C_o \epsilon_r' \rightarrow \epsilon_r' = \frac{1}{\omega R_p C_o} \quad (72)$$

$$\omega C_p = \omega C_o \epsilon_r' \rightarrow \epsilon_r' = C_p / C_o \quad (73)$$

Lo más habitual es presentar los resultados en un gráfico  $Z''$  frente a  $Z'$  en el plano complejo de impedancias, obteniendo así el llamado diagrama de Argand, de Cole-Cole o Nyquist, que corresponde con una semicircunferencia “perfecta” de radio  $\frac{(R_2 - R_1)}{2}$ , centro en  $[z', z''] = \left[\frac{(R_2 + R_1)}{2}, 0\right]$  y máximo en  $\omega = \frac{1}{RC}$ . El caso de la circunferencia perfecta corresponde con una relajación puramente exponencial, o relajación de Debye con un tiempo de relajación único.

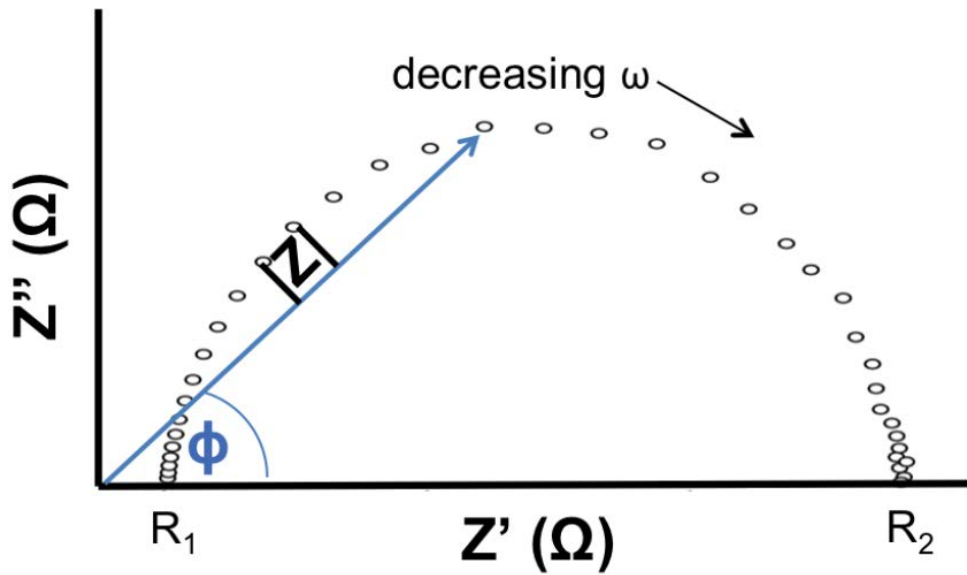


Figura 3-4. Ejemplo de representación de una impedancia que puede ser modelada por el circuito mostrado en la parte superior.



Al perturbar un material es necesario que pase cierto tiempo hasta que este vuelve a su estado estacionario, este tiempo empleado se conoce como constante de tiempo ( $\tau$ ), que se relaciona con una frecuencia característica:

$$f = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (74)$$

El tiempo de relajación está relacionado los elementos RC mediante la siguiente expresión:

$$\tau = RC \quad (75)$$

En un primer acercamiento al proceso de conducción en los conductores iónicos, podemos entender este como una difusión de los portadores de carga que se mueven asistidos por saltos de origen aleatorios entre posiciones equivalentes de su entorno, con lo que su respuesta en el tiempo  $y(t)$ , es decir, la disipación de la excitación externa debe seguir un proceso de relajación perfectamente exponencial, con un tiempo de relajación característico  $\tau$ . Como consecuencia, en el dominio de las frecuencias, la conductividad eléctrica debería tener un comportamiento no dispersivo con la frecuencia y no dependencias potenciales ( $\sigma \propto \omega^n$ ,  $0 < n < 1$ ) como se observan experimentalmente en la respuesta en frecuencia de muchos conductores iónicos [34]. Como curiosidad cabe señalar, que las dependencias potenciales de la conductividad no son exclusivas de los conductores iónicos, sino que también son frecuentes en la respuesta dieléctrica de polímeros, semiconductores y otros sistemas; y aún más, las leyes potenciales con la frecuencia no se restringen al rango de la conductividad: también aparecen en la dependencia de los tiempos de relajación spin-red en los conductores iónicos a bajas temperaturas medidos por resonancia magnética nuclear.

El comportamiento puramente exponencial, también conocido como relajación de Debye, es característico de sistemas donde existe una fuerza interna que restaura el equilibrio, por lo que su ritmo de cambio será proporcional a la desviación respecto a la posición de equilibrio como demuestra la ecuación (76):

$$\frac{dy(t)}{dt} \propto -\frac{y(t)}{\tau} \rightarrow y(t) \propto y_0 e^{-t/\tau} \quad (76)$$

Sin embargo, esta respuesta de Debye es extremadamente inusual, bien porque la descripción del sistema requiera una ecuación diferencial de mayor orden, bien por no ser estrictamente lineal, bien por intervenir en el proceso efectos propios de una colectividad, es decir, el desorden posicional y la interacción o correlación entre los propios iones móviles, lo cual demanda una descripción más compleja.

En los conductores iónicos reales el transporte de portadores de carga mediante saltos aleatorios de una posición a otra no explica los comportamientos potenciales (no exponenciales) observados de las funciones de relajación en el dominio del tiempo. Entre las respuestas experimentales más comunes encontradas en la relajación de muchos sistemas físicos con una dependencia no exponencial, tenemos la función Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), exponencial deformada o estirada, con una dependencia en el tiempo dada por  $y(t) \propto e^{-(t/\tau)^\beta}$  con  $0 < \beta < 1$ , o la ley de Currie-von Schweidler (CvS) con una dependencia claramente potencial del tiempo dada por  $y(t) \propto (t/\tau)^\alpha$  con  $0 < \alpha < 2$ . Estos comportamientos no exponenciales chocan de frente con la existencia de un único tiempo de relajación constante y con la aleatoriedad de los procesos de salto, siendo más propios de sistemas en los que el tiempo de relajación cambia a lo largo de la recuperación del sistema, es decir, que son función del tiempo,  $\tau = \tau(t)$ , tales que la respuesta en el tiempo tendría la forma  $y(t) \propto e^{-t/\tau(t)}$ , y en los que los procesos de salto no deben considerarse estrictamente aleatorios. Un ejemplo es la función KWW, característica de procesos de relajación cuyo ritmo de cambio disminuye, haciéndose más lento conforme aumenta el tiempo y el sistema tiende a relajarse.

Es difícil establecer las causas que dan lugar al aparente frenado de la relajación, es decir, por qué aumenta el tiempo de relajación  $\tau$  según transcurre el tiempo, pero existe una razón que es la más expuesta como la responsable de estos comportamientos en los procesos de relajación, y es que, sea cual sea la causa, este tipo de respuesta es una respuesta universal observada en muchos sistemas físicos diferentes, lo que hace pensar que su origen debe radicar en algo muy general que no obedezca características o propiedades concretas del sistema. De aquí que sea frecuente explicar la no exponencialidad de la relajación como una consecuencia de la interacción mutua entre las distintas unidades elementales del sistema, convirtiendo así la

relajación en un problema de muchos cuerpos y formulando modelos que se basan en los efectos cooperativos y de correlación entre las distintas unidades del sistema.

Entre los diferentes modelos propuestos que ayudan a entender el proceso de difusión, en los conductores iónicos sólidos reciben especial atención el modelo CM (coupling model) de Ngai y el modelo JRM (jump relaxation model) de Funke. Ambos modelos comparten el frenado inherente al proceso de relajación y los expresan mediante una función matemática prácticamente idéntica.

El modelo de CM, aunque no proporciona una descripción para el salto de los iones en sólido a escalas atómicas de espacio y tiempo, sí permite deducir magnitudes microscópicas a partir de una descripción más general del proceso de transporte. En esta dirección se considera la existencia de una energía de activación  $E_a$  asociada con la barrera del pozo de potencial en que se encuentra el ion vibrado, y que debe ser superada por el ion en su movimiento por de saltos de un sitio a otro de red debido a su interacción con el resto de los iones.  $E_a$  es conocida como energía de activación microscópica o de corto alcance y está relacionada con la energía de activación para la conductividad en DC,  $E_\sigma$ , o energía de largo alcance, consecuencia del movimiento correlacionado de los iones. El hecho de que la  $E_\sigma$  sea siempre mayor que  $E_a$ , energía asociada la barrera de potencial, es interpretada como una penalización energética que los iones han de superar en su movimiento y que es debida a la interacción entre ellos.

Por otra parte, el modelo JRM considera, que el efecto cooperativo del ion y su vecindad, es decir, del ion en su pozo de potencial y su entorno de iones móviles, compiten dos procesos de relajación, por un lado, el del ion que salta hacia delante pudiendo realizar un segundo salto de vuelta a su posición anterior, y quedando todo como antes, y por otro lado la “vecindad” del ion, que puede relajarse respecto al nuevo sitio ocupado reorganizándose para conseguir un mínimo absoluto de potencial en dicho sitio; de esta forma la barrera de energía que el ion necesita superar para volver a tras va aumentando con el tiempo dado como resultado la existencia de una distribución de tiempos de relajación. En este contexto la dispersión observada en la conductividad eléctrica puede ser interpretada como consecuencia de una secuencia de saltos hacia delante y hacia atrás. Aquellos saltos en los que a continuación el ion vuelve a su posición anterior en un intervalo de tiempo  $\Delta T$ , no contribuirán a la conductividad para frecuencias menores ( $1/\Delta T$ ). Sin embargo, en aquellos saltos con éxito que logren que su

vecindad de reacomode (se relaje) si contribuirán la conductividad, lo que permite explicar cualitativamente, la disminución de la conductividad con la frecuencia.

Ambos modelos predicen una función de relajación exponencial a tiempos cortos con una tendencia a una exponencial estirada o función de KWW según avanza el tiempo y aparecen efectos del frenado.

El aspecto práctico del análisis de los procesos de relajación de la conductividad eléctrica en sólidos conductores iónicos se basa en encontrar circuitos eléctricos basados en componentes discretos, (asociación de resistencias y condensadores) que permitan reproducir la respuesta eléctrica encontrada en frecuencia, es decir,  $Z(\omega)$ , para el material bajo estudio, y poder relacionar los valores de las resistencias y capacidades utilizadas con las propiedades físicas del material.

El caso del circuito más simple, para un conductor iónico cuya relación fuera del tipo Debye, con una función de relajación puramente exponencial, corresponde con una resistencia  $R$  conectada en paralelo con un condensador  $C$ , como se comentó al principio de este apartado cuando definimos la función impedancia eléctrica. Está claro que este tipo de circuito simple RC no mostrará ninguna dispersión en frecuencia de la conductividad, es decir, que en una representación en el plano complejo de la impedancia obtendríamos un semicírculo prácticamente perfecto como el que se muestra en la Figura 3-4.

En aquellos casos más reales donde exista dispersión la respuesta también puede entenderse en función de elementos RC paralelos, pero con la condición de que, tanto la resistencia, como la capacidad, no sean constantes sino que dependieran de la frecuencia así,  $\tau = \tau(\omega) = R(\omega) \cdot C(\omega)$ . Esto explicaría por qué la conductividad en los conductores iónicos presenta dependencias potenciales con la frecuencia. Para dar cuenta de este comportamiento con la frecuencia en la descripción del circuito, sería necesario contemplar una complicada red de elementos RC que represente los diferentes tiempos de relajación, dando lugar así a una distribución de tiempos de relajación, con lo que el análisis del circuito se haría extremadamente complejo. Una solución práctica es considerar la inclusión de un nuevo elemento denominado “condensador universal” en paralelo con un único elemento RC, que simplifica la descripción eléctrica y, por tanto, la posibilidad de interpretar físicamente el circuito equivalente.

El condensador universal, tendrá una admitancia dada por  $Y(\omega) = [Z_Q(\omega)]^{-1} = Q(i\omega)^n$ , de aquí que la respuesta del condensador universal como resistencia o como capacidad pueda ser obtenida dándole a  $n$  el valor de cero o uno respectivamente. Puede decirse, pensando en un concepto de una imagen fotográfica, que la utilización de una red de elementos  $RC$  sería equivalente a una descripción de la realidad en blanco y negro con distintos tonos de grises, mientras que la utilización de condensadores universales donde el parámetro  $n$  puede variar entre 0 y 1, representa la posibilidad de obtener una fotografía a color.

La admitancia final del en el circuito equivalente que tiene en cuenta el condensador universal tendría la forma dada por la ecuación:

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} = \frac{1}{R} + \frac{1}{Z_c} + \frac{1}{Z_Q} = \frac{1}{R} - i\omega C + Q[i\omega]^n \quad (77)$$

Esta admitancia corresponde con el circuito eléctrico más sencillo que en general describe adecuadamente el comportamiento encontrado en muchos conductores iónicos dando cuenta de la dispersión potencial encontrada en la conductividad a alta frecuencia. El parámetro  $n$  caracteriza el exponente de dicha dispersión temporal y el valor de  $Q$  da cuenta de la frecuencia a partir de la cual la conductividad deja de ser constante y muestra la dependencia potencial. Una representación en plano complejo para esta impedancia, diagrama de Argand, nos mostraría que el semicírculo prácticamente perfecto y cuyo diámetro coincide o cae sobre el eje real ( $Z'$ ) como el mostrado en la Figura 3-4 parecería ahora inclinado (centro del semicírculo por debajo del eje real) o achatado, dando cuenta de un comportamiento para la impedancia que se aleja de una relajación de tipo Debye.

Una forma práctica, desde el punto de vista de los circuitos eléctricos que permiten realizar el ajuste de aquellos semicírculos que se alejan de un comportamiento de Debye, es utilizar los elementos de fase constante (CPE), los cuales hacen el papel de “condensador universal” tal que nos permite escribir la impedancia del circuito para una relajación puramente de Debye, es decir,  $Z(\omega) = \frac{R}{1-i\omega RC}$ , como una nueva impedancia dada por  $Z(\omega) = \frac{R}{1+(i\omega RC)^{1-\alpha}}$ , que tiene en cuenta la desviaciones de la impedancia a causa de los comportamientos dispersivos o potenciales de la conductividad. El parámetro  $\alpha$  da cuenta del ángulo  $\theta$ ,

$\left[\theta = \frac{\pi}{2} \alpha\right]$  que forma el eje del semicírculo (diámetro) con el eje  $Z'$  cuando el centro del semicírculo se encuentra por debajo del eje real. Se puede ver que cuando  $\alpha = 0$  obtenemos a la expresión de la impedancia que correspondiente con una relajación de tiempo único y que representa un comportamiento no dispersivo de la conductividad, es decir, una relajación tipo Debye. Es importante mencionar que, tanto en la relajación con dispersión o sin ella, la extrapolación hacia el corte en el eje real a baja frecuencia nos permite calcular el valor de la conductividad en DC, es decir, coincide con el inverso del valor de  $R$ ;  $\left[\sigma_{DC} = \frac{\epsilon_0}{RC_0} = \frac{d}{A R}\right]$

En los materiales policristalinos pueden aparecer más de un semicírculo en el diagrama Nyquist, y están relacionados con el número de regiones de la muestra que intervienen en el proceso de conducción. Las diferentes regiones de la muestra se caracterizan de acuerdo con sus tiempos de relajación eléctrica. Estas contribuciones están obviamente en serie en un modelo circuital, siendo habitual que los resultados experimentales puedan escribirse agregando elementos  $RC$  conectados en serie que den cuenta de estas contribuciones. Este nuevo elemento  $RC$  sería como si existiese una relajación adicional en serie la cual corresponderá con un tiempo de relajación distinto del correspondiente a la conductividad del volumen. Es evidente que en la medida que los tiempos de relajación sean diferentes, es decir, el correspondiente al volumen y al de la barrera, obtendremos dos semicírculos bien diferenciados en la representación de la impedancia en el diagrama de Nyquist. Por el contrario, si estos tiempos se aproximan, el resultado en el diagrama Nyquist son semicírculos parcialmente superpuestos dificultando la precisión con que puede calcularse el valor de la conductividad en DC del material (conductor iónico). En materiales cerámicos policristalinos las diferentes regiones que intervienen en los procesos de conductividad son fundamentalmente tres. En la zona de altas frecuencias podemos encontrar la contribución del bulk, o interior del grano, cuya capacidad tiene un valor aproximado de  $10^{-12}$  F. Si el material no está bien sinterizado, existen zonas entre los granos que actúan como cuellos de botella y podemos encontrar en la zona de frecuencias medias, la contribución del borde de grano, cuya capacidad oscila entre  $10^{-11}$  y  $10^{-8}$  F. Por último, podemos encontrar en la zona de bajas frecuencias la contribución de la interfaz del electrodo con la muestra, cuya capacidad oscila entre  $10^{-7}$  y  $10^{-5}$  F. En el caso de que alguna de las contribuciones (volumen, grano, frontera de grano, electrodo, etc.) no pueda asociarse con un único tiempo de relajación (comportamiento dispersivo) debemos sustituir los elementos  $RC$  por elementos  $RQ$  que darían cuenta de los

comportamientos potenciales en dichas contribuciones. Es fácil ver que  $Q$ , tiene un papel de pseudo-capacidad y está relacionada con la frecuencia de relajación angular  $\omega$ ,  $\left[\omega = 1/\tau = 1/RC \approx 1/RQ\right]$  y a su vez con su correspondiente CPE cuya impedancia  $Z_{CPE}$  fue descrita anteriormente. De aquí podemos intuir que desde un punto de vista cuantitativo el análisis de los datos experimentales de  $Z(\omega)$  (semicírculos no ideales en el diagrama de Nyquist) en el caso más general donde estén presentes tres contribuciones, grano, frontera de grano y electrodo; puede ser abordado a través del ajuste por medio de un circuito como el que se representa en la Figura 3-5, donde cada contribución está asociada con un elemento  $RQ$ , es decir,  $RQ_{HF}$  (semicírculo de alta frecuencia),  $RQ_{MF}$  (semicírculo de media frecuencia) y  $RQ_{LF}$  (semicírculo de baja frecuencia), con sus respectivos elementos CPE:  $R_bCPE_b$  (procesos en el interior del grano),  $R_{gb}CPE_{gb}$  (procesos en la frontera del grano) y  $R_{el}CPE_{el}$  (procesos la interfase del electrodo). En la práctica, el estudio de los valores experimentales de  $Z$  vs  $\omega$  se realiza con la ayuda de sofisticados programas informáticos (en nuestro caso se utilizaron los programas ZView y EIS Spectrum Analyser) que permiten encontrar por medio de ajustes de regresión no lineal, los valores de los parámetros para cada semicírculo ( $R$ ,  $Q$  y  $n$ ), que mejor se ajustan a los resultados experimentales. El valor de la capacidad  $C$  para cada contribución o semicírculo se obtiene de la expresión  $C = R^{\frac{1-n}{n}}Q^{\frac{1}{n}}$  que es el resultado de la igualdad entre la verdadera capacidad  $\omega_0 = (RC)^{-1}$  y la pseudo-capacidad  $Q$ ,  $\omega_0 = (RQ)^{-\frac{1}{n}}$ . Hagamos notar que valor de la constante dieléctrica de material se puede calcular a partir del valor de  $C$  obtenido para la contribución a alta frecuencia (interior del grano)  $\left[\epsilon_r = \frac{dC}{A\epsilon_0}\right]$ , donde  $d$  y  $A$  son el espesor de la muestra en m y el área del electrodo en  $m^2$ . La conductividad se calcula a partir de los valores de  $R$ , obtenidos del ajuste en cada contribución mediante la expresión  $\left[\sigma = \frac{d}{AR}\right]$ .

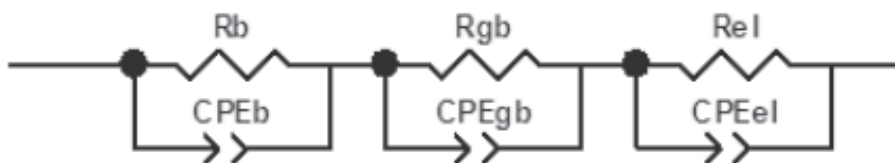
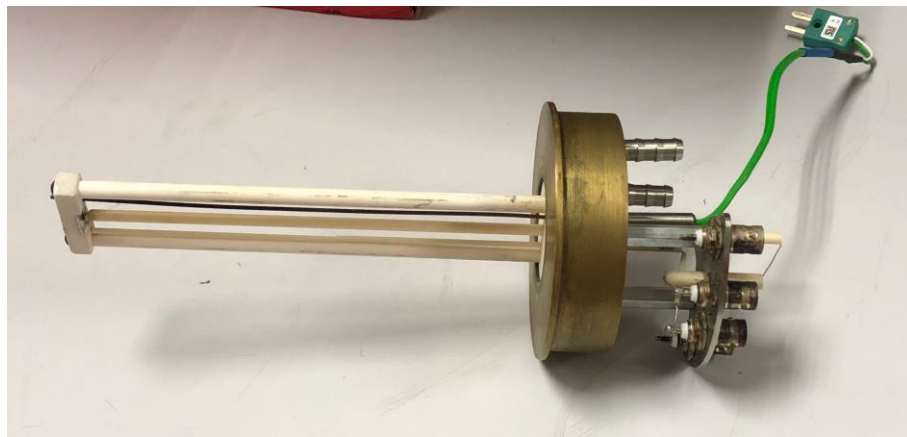
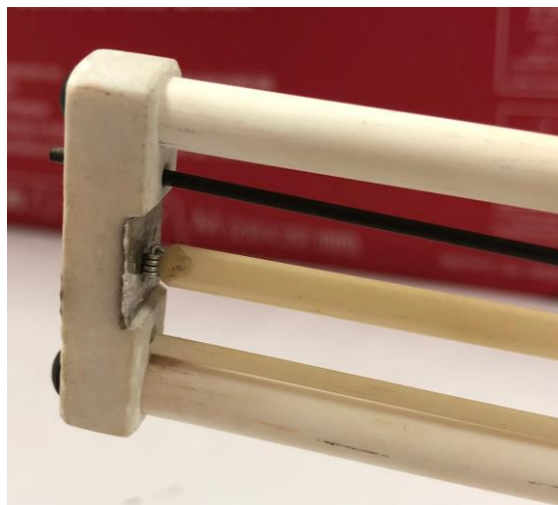


Figura 3-5. Esquema del circuito sugerido para conductores iónicos con tres elementos de fase constante asociados al bulk, borde de grano y electrodo.

Para las medidas de impedancia realizadas en esta tesis se utilizó un analizador de impedancias de presión, modelo 4294A de Keysight Technologies que puede operar en el rango de frecuencias comprendido entre 40 y  $1.1 \times 10^8$  Hz. Para calentar las muestras se utilizó un horno vertical de Hobersal Group, con un controlador de temperatura acoplado. El portamuestras utilizado fue uno de fabricación propia en el laboratorio de la universidad. Los electrodos son de platino, uno fijo en la base y el otro conectado a una varilla móvil con un muelle, para presionar la muestra y evitar que se caiga. Los cables fueron cortados a medida y el conjunto se diseñó para minimizar la impedancia del portamuestras y no interferir con la medida real de la muestra. También lleva acoplado un termopar para medir la temperatura lo más cerca posible de la muestra.



*Figura 3-6. Porta muestras utilizado para las medidas eléctricas en corriente alterna.*



*Figura 3-7. Detalle de los electrodos del porta muestras utilizado para las medidas eléctricas en corriente alterna.*



### 3.5. Caracterización óptica

#### 3.5.1. Pellets KBr

El uso de muestras en polvo presenta ciertos problemas a la hora de realizar medidas ópticas debido a la dispersión de la luz provocada por las pequeñas partículas que componen el material. Además, las muestras de  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  presentan un fuerte carácter higroscópico, lo que provoca la desexcitación no radiativa del erbio, como se comentó anteriormente. Para solucionar estos problemas se recurrió a la utilización de KBr como “holder” óptico, para reducir la dispersión de luz y bloquear la entrada de agua en el material. El KBr tiene un fuerte carácter higroscópico cuando se encuentra en polvo, sin embargo, cuando se compacta adquiere un estado casi cristalino y bloquea la entrada de humedad.

Para eliminar la humedad presente en el KBr, los polvos se secaron en una estufa a 200°C durante 12h. Posteriormente se fabrican los pellets utilizando 80 mg de KBr desecado junto con una pequeña cantidad del material a estudiar, normalmente entre un 1-2% en peso. La mezcla se muele en un mortero de ágata para homogeneizar los tamaños de grano y dispersar la muestra a estudiar. Una vez molido, la mezcla se introduce en un molde de acero de 6 mm de diámetro y se aplica una presión uniaxial, con una prensa hidráulica de 3 T. Posteriormente, el molde metálico compuesto por 3 piezas se abre y se extrae el pellet con el que se realizarán las medidas ópticas. La baja concentración de muestra incorporada al KBr permite obtener unos pellets translúcidos. Con concentraciones de muestra superiores al 2% los pellets se vuelven opacos y se pierden las ventajas de este método. Una vez fabricados los pellets de KBr junto con la muestra a estudiar, la absorción de agua se bloquea de manera considerable, lo que favorecerá enormemente la emisión del  $\text{Er}^{3+}$ . En la Figura 3-8 se puede apreciar el resultado final de los pellets.



*Figura 3-8. Detalle de los pellets de KBr fabricados para las medidas ópticas.*

Para la fabricación de los pellets con las muestras de  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  dopadas con erbio, se procedió a un desecado previo del material. El desecado se realizó introduciendo la muestra en un crisol de vidrio en el interior de un horno a  $700^\circ\text{C}$  durante 90 minutos. Durante el proceso de desecado dentro del horno, y posterior enfriamiento de la muestra, se aplicó vacío al crisol. Una vez enfriada, se mezcló un 1-2% en peso de la muestra a estudiar junto con 80 mg de KBr (previamente secado también) y se fabricaron los pellets. Se debe tener en cuenta que no es posible la eliminación completa de la humedad de las muestras, ya que el material es capaz de captar humedad del ambiente desde que se extrae del tubo de cuarzo hasta que el pellet se encuentra compactado.

Los pellets de KBr puro compactados presentan una transparencia casi completa en la zona visible y parte de la infrarroja cercana, tal y como se puede observar en la Figura 3-9, por lo que su efecto en las medidas de absorción es prácticamente nulo, salvo un ligero aumento en el fondo del espectro, debido al espesor propio del pellet. La utilización de los pellets en las medidas de absorción reduce considerablemente la dispersión de la luz debido a las pequeñas partículas que componen el polvo y se obtiene una gran calidad en los espectros a pesar de la reducida cantidad de muestra dentro del pellet, tal y como se detallará más adelante.

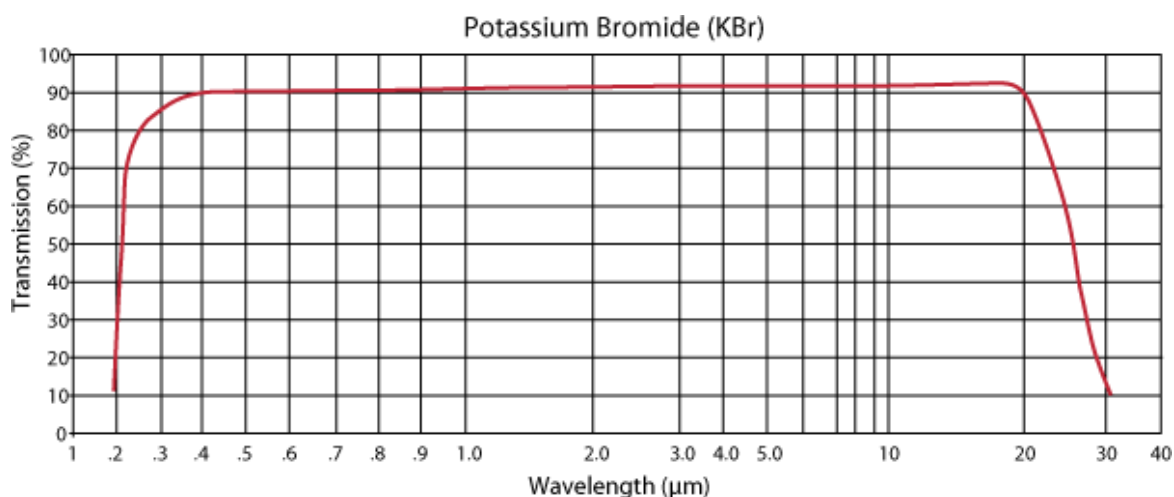


Figura 3-9. Espectro de transmisión del KBr en la franja visible e infrarroja.

En cuanto a las medidas de luminiscencia, el KBr presenta una luminiscencia azulada bajo excitación con luz ultravioleta debido a los centros de color [35] tal y como se observa en la Figura 3-10.

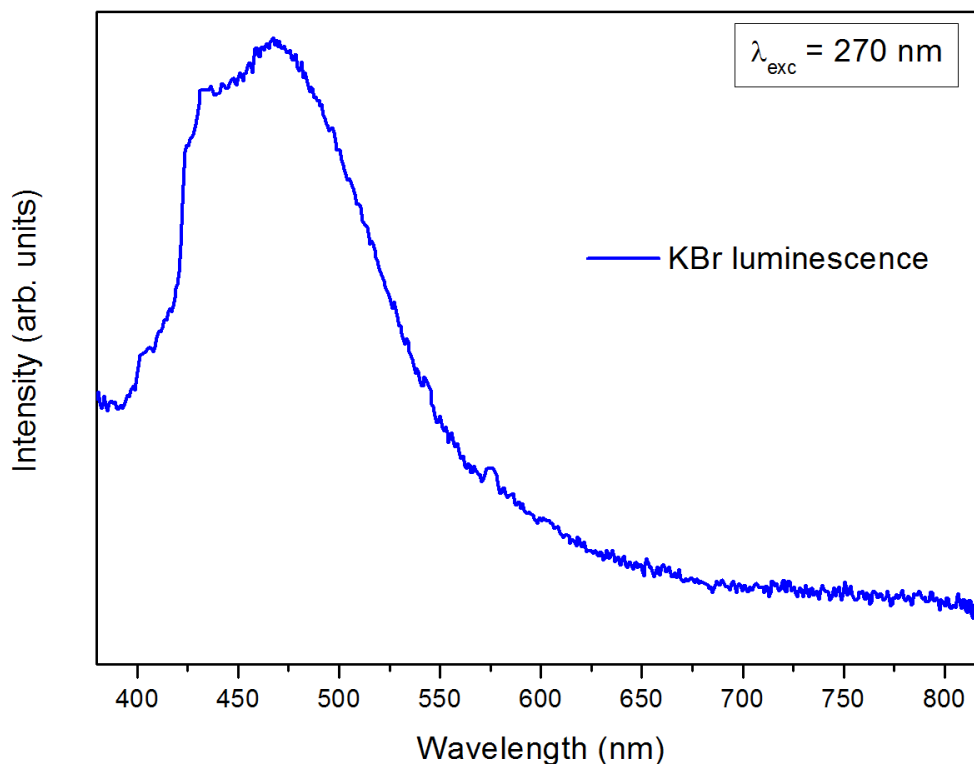


Figura 3-10. Espectro de emisión del KBr bajo excitación con luz ultravioleta (270 nm).

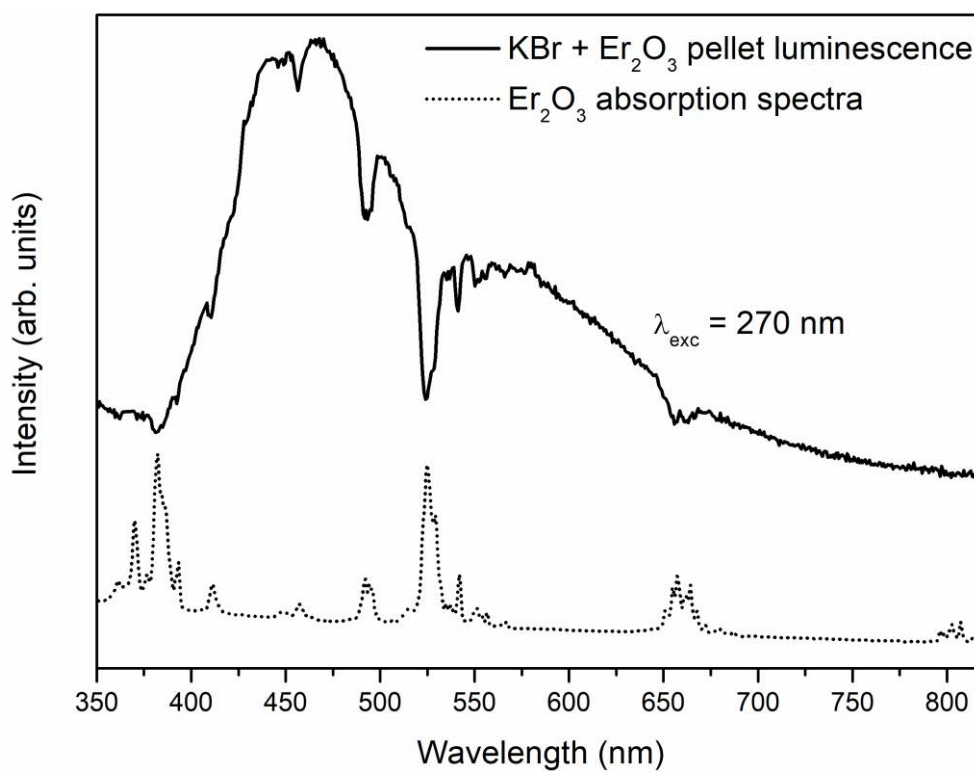


Figura 3-11. Espectro de emisión de un pellet de KBr con  $\text{Er}_2\text{O}_3$  junto con un espectro de absorción de un pellet con  $\text{Er}_2\text{O}_3$  para comparar.

La fabricación de un pellet de KBr con  $\text{Er}_2\text{O}_3$  reveló un fenómeno de transferencia de energía radiativa hacia el  $\text{Er}_2\text{O}_3$  bajo excitación con luz ultravioleta. En la Figura 3-11 se observan unos valles superpuestos en la emisión azul de los centros de color del KBr. Junto con esta emisión se ha representado el espectro de absorción del  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , y nos permite apreciar que los valles superpuestos en la emisión corresponden perfectamente con las bandas de absorción  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^4\text{F}_{5/2}$ ,  $^4\text{F}_{3/2}$ ,  $^2\text{G}_{9/2}$ ,  $^4\text{G}_{11/2}$ ,  $^2\text{K}_{15/2}$  correspondientes al  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Este fenómeno indica que se está llevando a cabo un proceso de reabsorción de luz por parte del  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

### 3.5.2. Absorción óptica

La espectroscopía de absorción óptica permite obtener información sobre la atenuación que sufre un haz de luz al atravesar un medio absorbente, en función de la longitud de onda.

Las medidas de absorción óptica del presente trabajo se realizaron en un espectrofotómetro de doble canal Perking Elmer modelo Lambda 19, que permite trabajar en el rango espectral de 175-3200 nm pudiéndose detectar densidades ópticas en el rango de 0 a 4. La resolución del equipo en la franja UV- Vis es de 0.05-5 nm, mientras que en la zona infrarroja oscila entre 0.2-20 nm. A continuación, se muestra el esquema de funcionamiento del equipo.

Para los estudios de absorción realizados a baja temperatura se utilizó un criostato de flujo cerrado de helio de Leybold modelo RDK10-320, con controlador HR1.

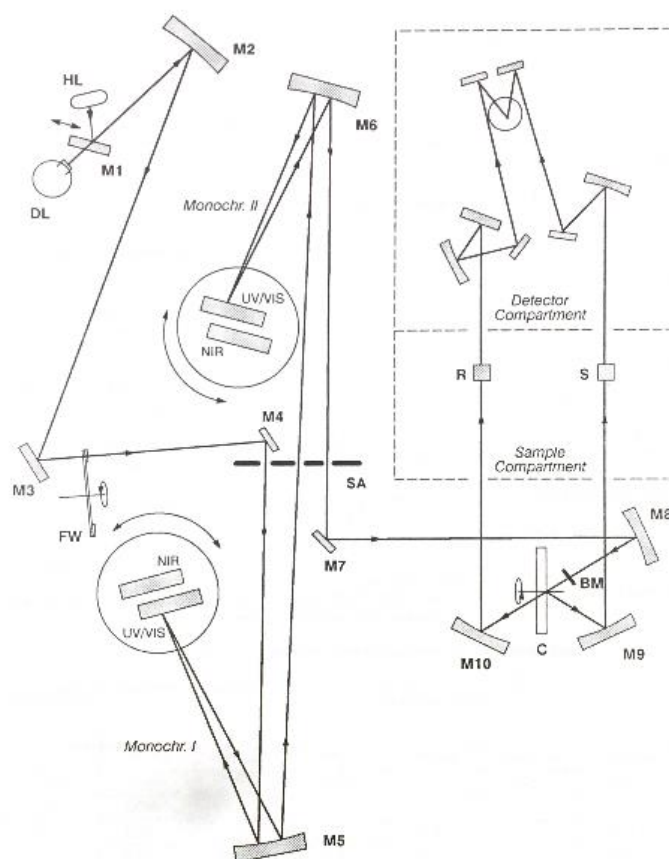


Figura 3-12. Esquema de funcionamiento del espectrofotómetro Perking Elmer Lambda 19.

## Espectroscopía de transformada de Fourier

Para el estudio de la absorción en la franja infrarroja medio, se utilizó un interferómetro de transformada de Fourier Perkin Elmer modelo Sytem 2000 FT-IR. El rango de medida del instrumento es  $15600\text{--}20\text{ cm}^{-1}$  con una resolución que varía entre  $0.2$  y  $64\text{ cm}^{-1}$  dependiendo de la zona de medida.

El funcionamiento esencial de un interferómetro de Michelson consiste en un sistema que divide en haz en dos y luego los recombina tras introducir una diferencia en el camino óptico. La recombinación posterior se realiza mediante transformada de Fourier. El esquema de funcionamiento se muestra a continuación.

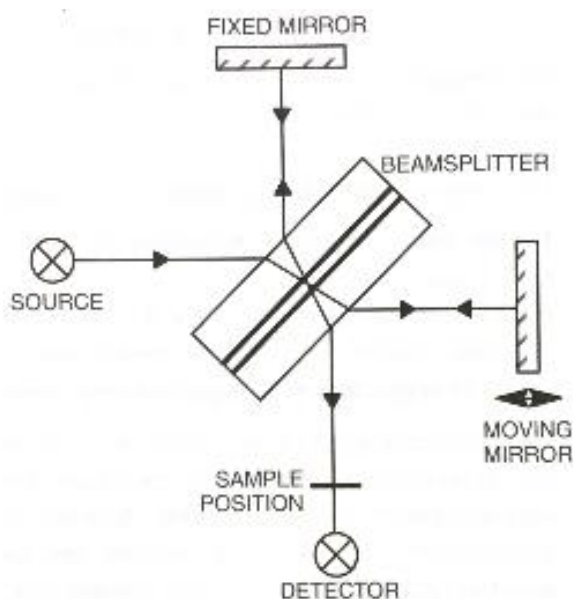


Figura 3-13. Esquema de funcionamiento del espectrofotómetro de transformada de Fourier.

Este interferómetro nos permitió ver con mayor resolución algunos de los estados excitados de las tierras raras estudiadas en la tesis, así como la banda de absorción de los grupos hidroxilo situada en torno a  $3200\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.5.3. Espectroscopía de luminiscencia y medida de vidas medias

Mediante la técnica de espectroscopía de luminiscencia se obtiene información de los canales radiativos de desexcitación de un material. Para una longitud de onda de excitación fija se recoge el espectro de intensidad de la luz emitida para las principales transiciones del  $\text{Er}^{3+}$ . Esta intensidad está relacionada con la intensidad de luz absorbida a través de un factor geométrico ( $g$ ) y con la eficiencia cuántica, a través de la siguiente expresión:

$$I_{lum} = \eta g I_0 (1 - 10^{-O.D.}) \quad (78)$$

donde  $I_0$  es la intensidad de la luz incidente y  $O.D.$  es la densidad óptica de la muestra. Esta técnica no es una técnica absoluta, pero permite comparar distintas medidas de forma cualitativa, y su sensibilidad es mucho mayor a la de absorción óptica, permitiendo detectar valores típicos de concentraciones de impurezas de  $\sim 10^{-3}$  ppm.

Para las medidas de baja resolución se utilizaron dos analizadores fotónicos multicanal Hamamatsu, modelo C7473 y PMA-11. Los rangos de trabajo de ambos detectores son 160-900 nm y 900-1800 nm respectivamente. Como fuente de excitación se utilizó una lámpara de arco de Mercurio Xenon (300 W) acoplada a un monocromador Oriel de 0.25 m y resolución máxima de 1 Å.

Para las medidas de alta resolución se utilizaron fuentes láser como método de excitación debido a que la salida espectral es muy estrecha e intensa. Se utilizó una serie de diodos led de longitudes de onda 980, 488 y 520 nm con una potencia máxima de 200 mW acoplados a una fuente con control de potencia de Thorlabs. La luz emitida por la muestra se recogió a la entrada de un monocromador SPEX 1000 M, que tiene una resolución máxima de 0.002 Å y se detectó con un fotomultiplicador de GaAs PMT refrigerado con agua Hamamatsu R943-02, o con un fotodiodo de InGaAs Hamamatsu H9170-75. Los rangos de trabajo de ambos detectores son 200-900 nm y 950-1700 nm, respectivamente. Las respuestas de los detectores se muestran en la Figura 3-14. Las salidas en voltaje de los detectores se introducen en un amplificador de dos etapas de Stanford Research Systems, modelo SR445, y la señal amplificada se convierte finalmente con un contador de fotones de dos canales Stanford Research Systems, modelo SR400.

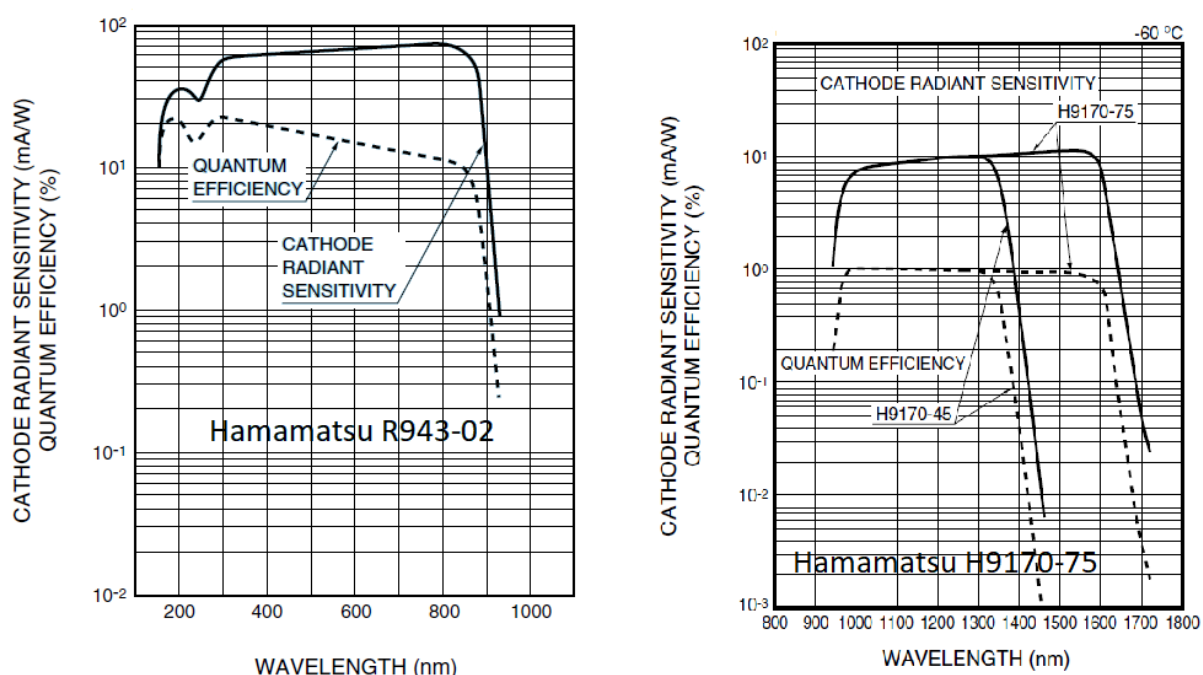


Figura 3-14. Respuesta de los detectores del sistema de luminiscencia láser de la UC3M.

Si se excita la muestra con una fuente pulsada es posible caracterizar temporalmente la emisión de la muestra. Este procedimiento se conoce como “técnica de resolución resuelta en tiempos” y resulta muy útil pues permite caracterizar los procesos de transferencia de energía.

Las medidas de vidas medias se realizaron en el módulo C-IV de la Universidad Autónoma de Madrid, en los laboratorios de espectroscopía de vidas medias. Se utilizó como fuente de excitación un láser pulsado Nd-YAG. La señal fue dispersada con un monocromador ARC SpectraPro 500-I, recogida con un fotodiodo InGaAs y analizada con un osciloscopio digital Tektronix TDS 420.

#### 3.5.4. Espectroscopía de excitación

Mediante esta técnica se mide la intensidad de luminiscencia de un material en una longitud de onda fija en función de la longitud de onda de la luz incidente. Con esta técnica se obtienen las longitudes de onda de excitación, que producen la emisión de la muestra en una longitud de onda determinada. De nuevo, no es una técnica absoluta, pero permite conocer el comportamiento relativo de un material respecto de la energía incidente.

Esta técnica resulta especialmente útil para estudiar las bandas de absorción en la zona UV, en especial las posibles bandas de transferencia de carga que puedan existir, en longitudes de onda menores a las del borde de absorción del material, ya que no es posible observarlas mediante las técnicas de absorción.

Para la realización de las medidas de excitación se utilizó un espectrofluorímetro Edinburgh FS900, con una lámpara de arco de Xe (150 W) con dobles monocromadores de emisión y excitación del departamento de Ciencia e Ingeniería de materiales de la Universidad Carlos III de Madrid.

Para la realización de las medidas se utilizó un acople de fibra óptica y la señal se recogía mediante reflexión directa. A pesar de no ser la configuración más adecuada, puesto que también se recoge la señal de excitación, así como sus diferentes armónicos, no se pudo realizar de otro modo debido a la configuración del acople de fibra óptica utilizado.



### 3.5.5. Otras técnicas: medida de resonancias con acoplo de prisma

Se trata de una técnica análoga a la medida de modos oscuros, descrita en la bibliografía [36], [37] y que no es objeto de esta tesis. Esta técnica se aplica al estudio de capas superficiales que tengan un índice de refracción inferior al del substrato, con un cambio de índice de aproximadamente un escalón. Al hacer pasar un haz de luz monocromática a través de un prisma acoplado con la muestra, se produce una interferencia entre el haz reflejado en la superficie de la muestra con el reflejado en la intercara que separa la capa de índice inferior de la capa cristalina. Mediante la medida de los ángulos a los que aparecen las franjas oscuras de la Figura 3-15, se obtienen los valores de los índices efectivos correspondientes a cada resonancia. Posteriormente, representando  $N_{ef}^2$  frente a  $(m+1)^2$ , obtenemos, a partir de la ecuación ( 79), el índice de refracción de la capa de índice inferior,  $n_i$ , y el espesor de dicha capa,  $h$ .

$$N_{ef}^2 = n_i^2 - \left(\frac{\lambda_0}{2h}\right)^2 (m+1)^2 \quad (79)$$

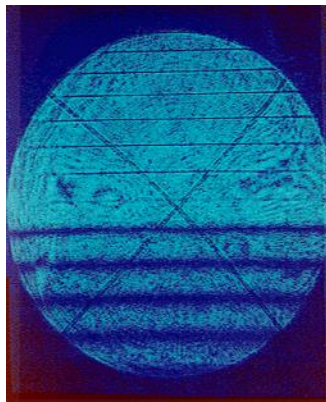


Figura 3-15. Fotografía del haz de luz ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) reflejado en la superficie de una guía de onda donde se observan las finas líneas negras correspondientes a los modos acoplados dentro de la guía (parte superior), y las gruesas líneas negras correspondientes a las resonancias resultantes del patrón de interferencias (parte inferior).

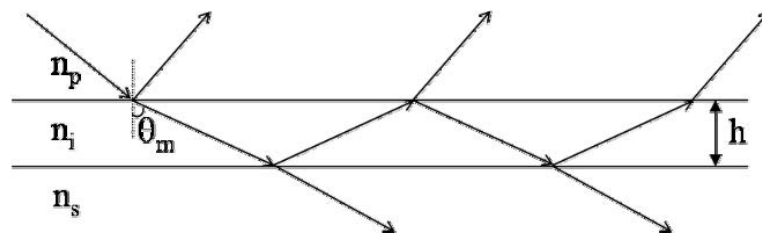


Figura 3-16. Esquema de la reflexión múltiple en la medida de resonancias,  $n_p$ ,  $n_i$ ,  $n_s$ , son los índices de refracción del prisma, de la capa de índice inferior y del substrato cristalino respectivamente.



## Capítulo 4. Sistema $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$

### 4.1. Introducción

Dentro del amplio mundo de las baterías recargables de litio, hay materiales muy estudiados y con muy buenas propiedades de transporte iónico (elevada conductividad iónica y baja conductividad eléctrica) como el LISICON y el NASICON [38], [39]. El interés por las baterías recargables de litio se debe a la prohibición de sustancias dañinas, como el plomo, tanto para el medio ambiente como para el ser humano, que se utilizaban antiguamente. Además, estas baterías muestran los niveles más elevados de densidad de energía volumétrica y gravimétrica estudiados hasta la actualidad [40], y se puede observar en la Figura 4-1.

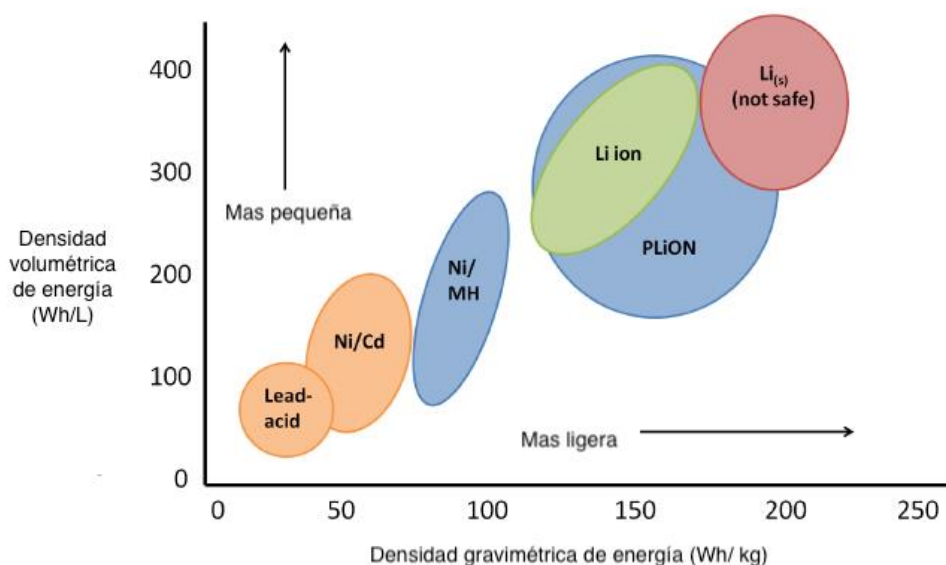
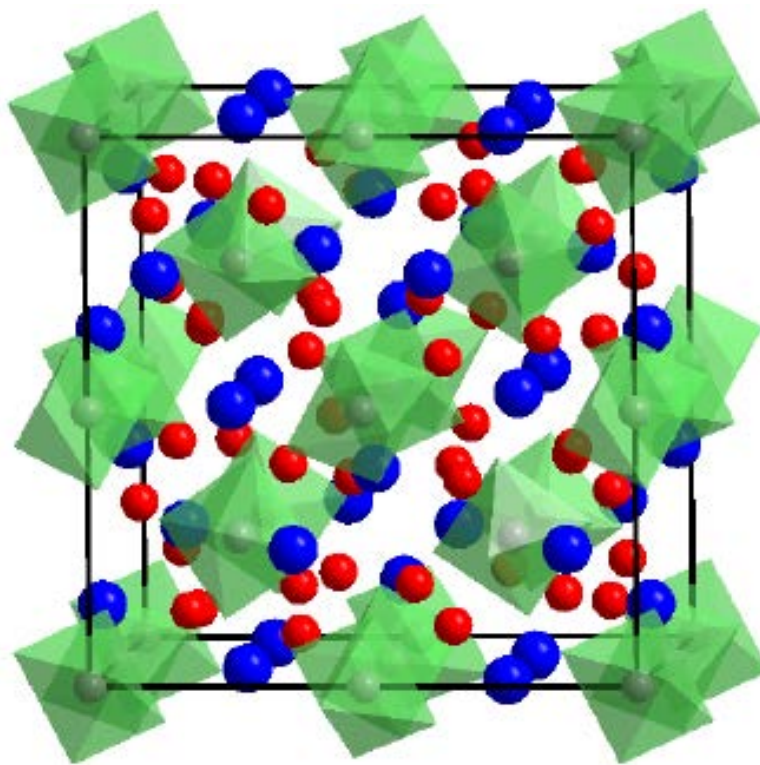


Figura 4-1. Esquema de la evolución de las baterías.

El sistema  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  pertenece a la estructura de tipo granate con fórmula química general  $\text{A}_3\text{B}_2(\text{BO}_4)_3$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Y}, \text{Ln}$ ;  $\text{B} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Ni}, \text{V}$ ). Las estructuras de tipo granate con Litio están siendo ampliamente estudiadas como conductores rápidos de Litio [41]–[43]. Normalmente este tipo de granates contienen entre 3 y 7 iones de Litio por fórmula, lo que significa que contienen más iones de los que pueden ser acomodados en los sitios

tetraédricos, acomodando el resto en los huecos octaédricos que son los usados para el transporte iónico.



*Figura 4-2. Estructura cúbica del  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ . Las esferas rojas representan el  $\text{Li}^+$ , las azules los iones  $\text{La}^{3+}$  y los octaedros verdes representan  $\text{NbO}_6$ .*

El material tipo granate  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) fue sinterizado por Thangadurai et al. en 2003 [44] y cristaliza en el grupo espacial Ia-3d, número 230. La estructura de la Figura 4-2 fue originalmente propuesta por Mazza [45] y confirmada por Hyooma et al. en 1988 [46]. Los iones  $\text{La}^{3+}$  se sitúan en las posiciones dodecaédricas (24c) de la estructura, rodeados por 8 oxígenos. Los iones  $\text{Nb}^{5+}$  se colocan en las posiciones octaédricas (16a), con coordinación 6 al oxígeno. Por último, los iones  $\text{Li}^+$  se colocan en las posiciones tetraédricas (24d) de la estructura, y los sobrantes en los huecos octaédricos, tal y como se mencionó anteriormente. La conductividad iónica de este material oscila entre  $10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  y  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  a temperatura ambiente, pudiéndose aumentar sustituyendo iones La por metales alcalinos como Ca, Sr y Ba. Esto da lugar a granates con mayor contenido en Litio y, por tanto, mayor conductividad de Litio [47], [48].

La presencia de iones  $\text{La}^{3+}$  en la estructura  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  facilita su intercambio por otros elementos de la serie de los lantánidos debido a la similitud de los radios iónicos. Muchos de los lantánidos tienen un estado de valencia  $3^+$  por lo que la introducción de estos elementos no altera el balance de carga de la estructura, y, debido al reducido porcentaje de incorporación, no debería afectar “a priori” a la conductividad iónica del material. El estudio de las propiedades ópticas de los lantánidos, y del  $\text{Er}^{3+}$  en particular, daría información acerca de posibles cambios estructurales. Los conductores iónicos de litio tienden a perder propiedades conductoras en presencia de humedad debido al intercambio que se produce de litio por protones, formando un granate defectivo en litio y protonado, con la consecuente disminución de la conductividad iónica del material. La luminiscencia del erbio, en particular, también se ve fuertemente afectada por la presencia de humedad. La idea original del trabajo era introducir pequeñas cantidades de  $\text{Er}^{3+}$  en la estructura y estudiar el cambio en la luminiscencia del  $\text{Er}^{3+}$  en función del grado de hidratación del material, con el fin de poder monitorizar la degradación de las propiedades del conductor iónico por pérdida de litio de una forma sencilla.

En la literatura consultada no se encontró ningún resultado experimental acerca de las propiedades ópticas (ventana de transparencia, índice de refracción) del sistema  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ , por lo que se recurrió a un estudio teórico que ha reportado una ventana de transparencia para el sistema objeto de estudio en el rango de 0,5 a 9 eV [49]. A partir de los valores de la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica reportados en la referencia [49], y haciendo uso de la ecuación (16), se han obtenido los valores del índice de refracción del material en función de la longitud de onda de la luz incidente. Los pares de valores  $(\epsilon_1, E)$  y  $(\epsilon_2, E)$  extraídos de la gráfica se detallan en la Tabla 2.

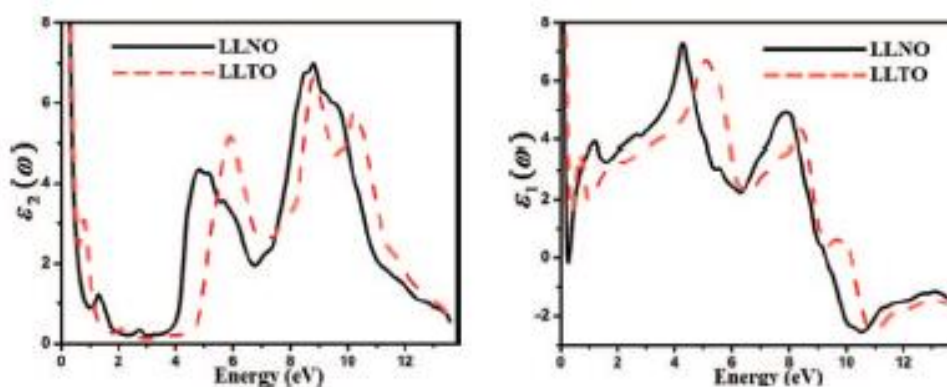


Figura 4-3. Valores de la constante dieléctrica a) real y b) imaginaria calculados para el  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ .

Mediante el método de mínimos cuadrados se realizó un ajuste para obtener los parámetros A y B de la ecuación de Sellmeier [ecuación ( 10)] con un solo parámetro de dispersión. Realizando una inversión de la ecuación se obtiene:

$$\frac{1}{n^2 - 1} = \frac{\lambda^2 - B}{A\lambda^2} = \frac{\lambda^2}{A\lambda^2} - \frac{B}{A\lambda^2} \leftrightarrow y = b - mx$$

Tabla 2. Valores del índice de refracción en función de la longitud de onda calculados a partir de la constante dieléctrica compleja.

Longitud de onda (μm)	Energía (eV)	ε <sub>1</sub>	ε <sub>2</sub>	n calculado	n ajuste
0,248	5	4,4	4,2	2,3	3,7
0,276	4,5	6,8	3	2,7	2,8
0,310	4	6,1	0,5	2,5	2,4
0,354	3,5	4,8	0,2	2,2	2,2
0,413	3	4,3	0,2	2,1	2,1
0,496	2,5	4,2	0,2	2	2
0,62	2	3,6	0,3	1,9	1,9
0,827	1,5	3,3	0,8	1,8	1,9
1,240	1	3,7	0,9	1,9	1,8
2,480	0,5	1,5	3	1,6	1,8

A partir de los valores de la pendiente ( $m = 1/A$ ) y la ordenada en el origen ( $b = B/A$ ) obtenido por el método de los mínimos cuadrados en la regresión lineal de  $1/(n^2-1)$  frente a  $1/\lambda^2$  calculamos los valores de A y B.

$$n^2 = 1 + \frac{2.316\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0504}$$

El uso de este método lleva asociado un elevado error debido a la imprecisión de obtener los pares de valores ( $\epsilon_1, E$ ) y ( $\epsilon_2, E$ ) a partir de una gráfica.

En la Figura 4-4 se observan los valores del índice de refracción obtenidos a partir de los valores  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  (círculos negros) de la Tabla 2, y los calculados a partir de la ecuación de Sellmeier (cuadrados rojos). La línea punteada representa el valor del índice de refracción en

500 nm, zona en la que se producen las absorciones más intensas del  $\text{Er}^{3+}$ , y que se utilizará más adelante en el cálculo de Judd-Ofelt.

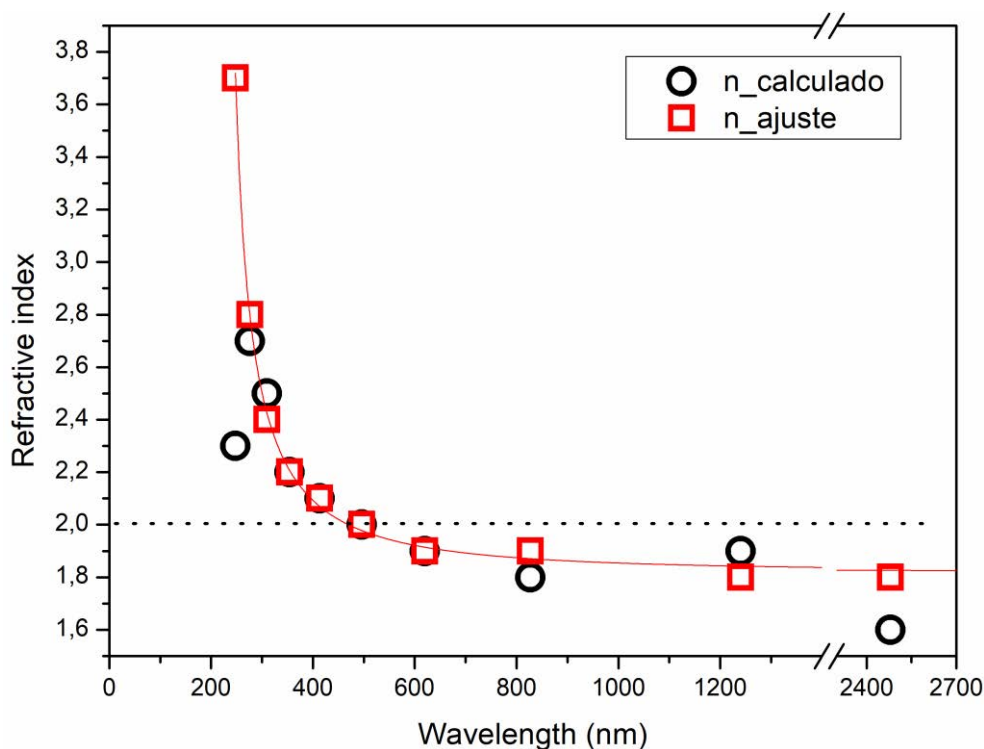


Figura 4-4. Valores del índice de refracción del  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  en función de la longitud de onda. En círculos negros los valores calculados a partir de la constante dieléctrica compleja, en cuadrados rojos los valores obtenidos mediante el ajuste por mínimos cuadrados. La línea de puntos representa el valor de  $n=2.003$  que se usará en el cálculo de Judd-Ofelt.

## 4.2. Preparación de muestras

Los granates dopados con  $\text{Er}^{3+}$  con fórmula química  $\text{Li}_5\text{La}_{3-x}\text{Er}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.5, 1$ ), obtenidos por reacción en estado sólido a partir de polvos reactivos en polvo de alta pureza, fueron preparados en los laboratorios de ciencia e ingeniería de materiales de la Universidad Carlos III de Madrid. Para ello se utilizaron los siguientes reactivos:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (99,99%, Sigma-Aldrich),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99,99%, Sigma-Aldrich),  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (99,99%, Sigma-Aldrich) y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99,9%, Sigma-Aldrich). Antes de ser pesados, los reactivos  $\text{Er}_2\text{O}_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$  se calentaron en un horno durante 12h a 800 °C para descarboxarlos. Cantidades estequiométricas de los reactivos se molieron a mano en un mortero de ágata utilizando acetona como dispersante. En todas las muestras se añadió un exceso del 15% de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sobre la relación estequiométrica

para compensar las pérdidas de litio durante la síntesis. Los polvos molidos fueron calentados a 700 °C durante 12 h. Una vez enfriados a temperatura ambiente, se realizó una segunda molienda y un prensado uniaxial en un troquel de acero a una presión de 200 MPa para formar pastillas de 8 mm de diámetro y favorecer la reacción de los precursores al aumentar el grado de compactación y el contacto entre partículas. Esta pastilla fue sinterizada a 900 °C durante 14 h. Para evitar pérdidas de litio, todos los tratamientos térmicos se realizaron calentando a 1 °C/min y un enfriamiento de 5 °C/min. El esquema del proceso se puede observar en la Figura 4-5.

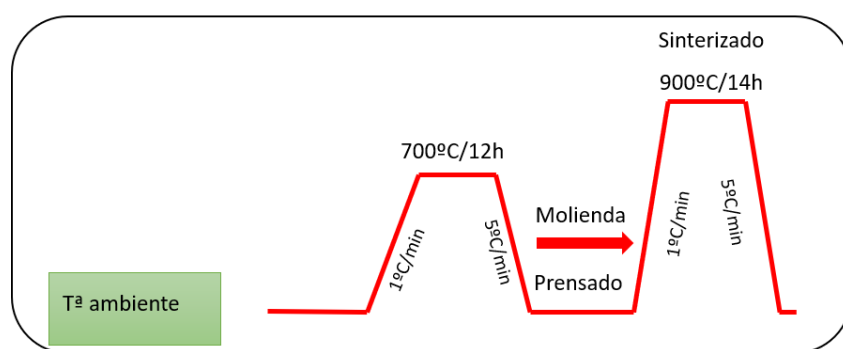


Figura 4-5. Esquema de la ruta cerámica seguida para obtener  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ .

### 4.3. Resultados

#### 4.3.1. Caracterización microestructural

En la Figura 4-6 se muestra los difractogramas correspondientes a cada una de las muestras con las siguientes concentraciones de erbio ( $x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.5$  y  $1$ ). Los barridos en  $2\theta$  se realizaron entre  $10^\circ$  y  $70^\circ$  con un paso de  $0.05^\circ$  y un tiempo de medida en cada paso de 2.5 s. En todos los casos, los picos más intensos se indexaron correctamente con la fase cubica del granate basada en el grupo espacial Ia-3d (número 230). En el caso de las muestras con  $x \leq 0.05$  se observa un ligero desplazamiento de los picos de difracción más intensos hacia valores de  $2\theta$  mayores. Este hecho está relacionado con el menor radio iónico del  $\text{Er}^{3+}$  comparado con el  $\text{La}^{3+}$  ( $R^{\text{VI}}(\text{La}^{3+}) = 1.032 \text{ \AA}$ ,  $R^{\text{VI}}(\text{Er}^{3+}) = 0.881 \text{ \AA}$ ).

En las muestras con un contenido de Erblio mayor que 0.05 aparecen algunos picos extra marcados con “+”. Estas reflexiones corresponden con la fase identificada como  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (JCPDS



43-1007) y la intensidad de los picos asociados con esta fase aumenta con mayor contenido de Erblio en la muestra. Por lo tanto, para concentraciones de erbio inferiores a 0.05 solo está presente la fase sólida de  $\text{Li}_5\text{La}_{3-x}\text{Er}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  con erbio incorporado en la estructura, mientras que para concentraciones de erbio superiores a 0.05 aparece una segunda fase que coexiste con la anterior debido a la segregación de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

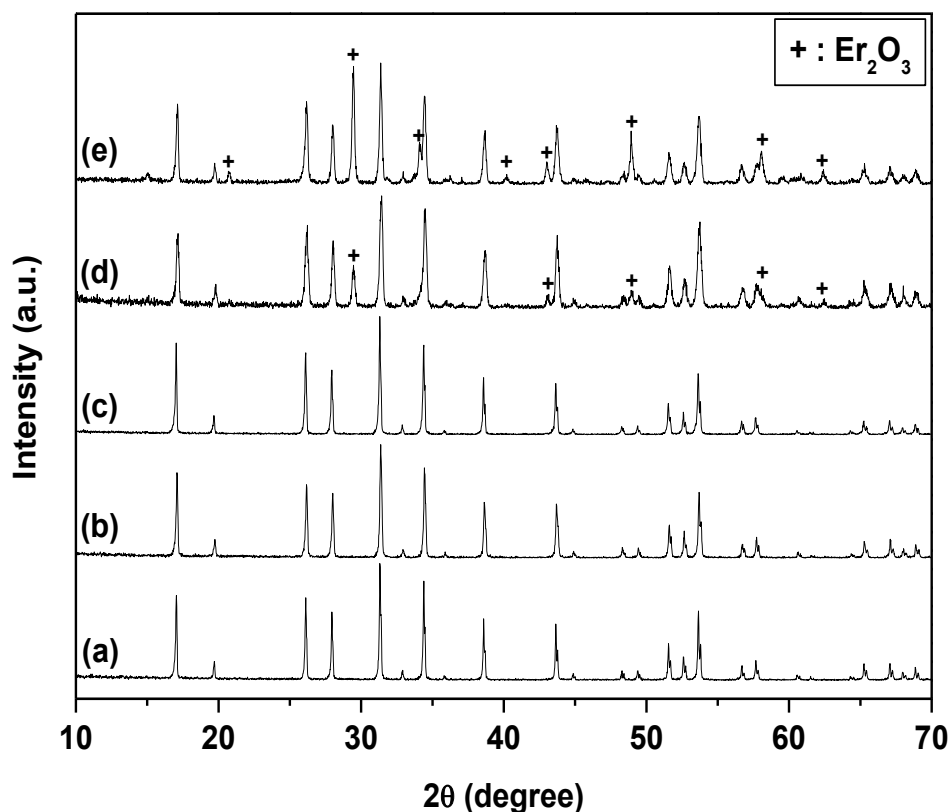


Figura 4-6. Patrones de difracción de rayos X a partir de muestras en polvo de  $\text{Li}_5\text{La}_{3-x}\text{Er}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  a)  $x = 0.005$ , b)  $x = 0.01$ , c)  $x = 0.05$ , d)  $x = 0.5$  y e)  $x = 1$ . Los picos marcados con “+” corresponden al  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

El análisis Rietveld de los patrones de difracción, para las muestras con menor contenido de Erblio (0.005, 0.01, 0.05), nos muestra una estructura del tipo Ia-3d que coincide con la obtenida por Cussen [50], donde los iones lantano y erbio están distribuidos de manera aleatoria en las posiciones 24c de la estructura ( $1/8, 0, 1/4$ ) en coordinación cúbica, mientras que los iones niobio se encuentran en el centro de los octaedros de la estructura granate. Para el litio, tres iones se sitúan en sitios tetraédricos (habitual en granates), seis en sitios octaédricos y tres en sitios trigonales prismáticos. En cualquier caso, debido al reducido valor de dispersión atómica del litio, los sitios ocupados por el litio no han sido considerados para el refinamiento.

La Figura 4-7 muestra el buen ajuste obtenido por refinamiento de Rietveld para la muestra con un contenido de erbio de 0.05. Los parámetros obtenidos de la celda unidad, factor térmico isotrópico (B) y bondad del ajuste se recogen en la Tabla 4. Como se puede apreciar en la Tabla 4, los valores de la celda unidad no tienen cambios y una situación similar se observa al analizar la evolución de las distancias interatómicas M-O recogidas en la Tabla 3.

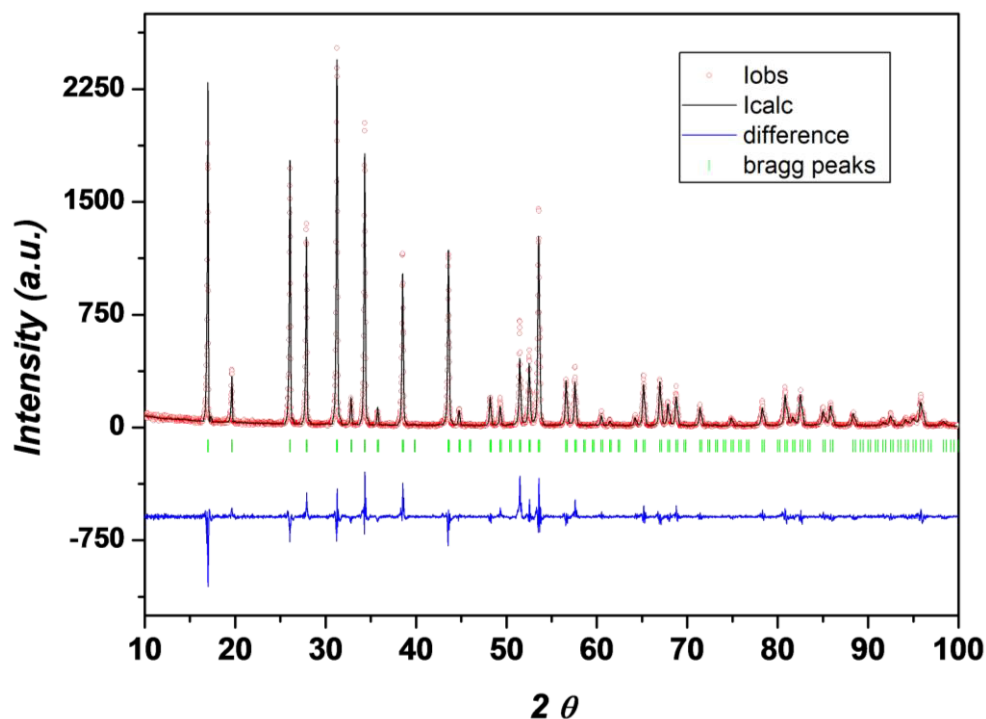


Figura 4-7. Refinamiento Rietveld del patrón de difracción de rayos X perteneciente a la muestra  $\text{Li}_3\text{La}_{2.95}\text{Er}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ . La línea negra es el ajuste obtenido entre los valores calculados y los valores experimentales (círculos). El valor residual entre los datos calculados y experimentales se muestra debajo en azul. Las líneas verticales verdes corresponden a las posiciones de Bragg.

Tabla 3. Distancias interatómicas para la solución sólida de  $\text{Li}_3\text{La}_{3-x}\text{Er}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  ( $0 < x \leq 0.05$ ) obtenidos a partir de los patrones de difracción de rayos X. (Grupo espacial  $Ia-3d$ )

x	0.00	0.005	0.01	0.05
<b>La polyhedra</b>				
4x La-O	2.567(3)	2.569(8)	2.586(8)	2.592(8)
4x La-O	2.606(4)	2.676(8)	2.667(8)	2.692(8)
<b>Nb polyhedra</b>				
6x Nb-O	2.073(3)	2.054(8)	2.079(8)	2.088(8)

Tabla 4. Resultados del refinamiento estructural de  $\text{Li}_5\text{La}_{3-x}\text{Er}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  ( $0 < x \leq 0.05$ ) obtenidos a partir de los patrones de difracción de rayos X.

<b>x</b>	<b>0.00</b>	<b>0.005</b>	<b>0.01</b>	<b>0.05</b>
<b>cell parameters</b> <b>(celda unidad)</b> <b>a (Å)</b>	12.8174 (2)	12.7943(3)	12.7982(3)	12.7990(4)
<b>Half-width parameters (parámetros de forma)</b>				
<b>u</b>	0.211 (6)	0.057(5)	0.068(6)	0.099(9)
<b>v</b>	-0.018(6)	-0.022(5)	-0.030(6)	-0.038(8)
<b>w</b>	0.018(1)	0.0146(9)	0.020(1)	0.022(1)
<b>Isotropic Thermal factors (factor térmico isotrópico)</b>				
$B_{\text{Er/La}} (\text{\AA}^2)$	0.391(2)	0.639(2)	0.758(3)	0.811(2)
$B_{\text{Nb}} (\text{\AA}^2)$	0.746(2)	0.551(3)	0.592(1)	0.603(3)
$B_{\text{O}} (\text{\AA}^2)$	1.889(5)	1.451(11)	1.854(4)	1.909(12)
<b>Reliability factors (factores de bondad del ajuste)</b>				
<b>R<sub>Bragg</sub></b>	7.25	7.91	11.5	8.97
<b>R<sub>F</sub></b>	5.31	5.67	7.28	6.43
<b>R<sub>p</sub></b>	11	12.9	14.8	14.2
<b>R<sub>wp</sub></b>	14	17.4	19.5	18.7
<b>R<sub>exp</sub></b>	8.74	11.57	11.73	12.05
<b><math>\chi^2</math></b>	2.57	2.26	2.77	2.42

A partir de los valores de anchura a media altura  $\beta$  (Full Width at Half Maximum, FWHM) de los principales picos de difracción se ha obtenido el tamaño promedio del dominio cristalino ( $\tau$ ) aplicando la fórmula de Scherrer:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

En esta expresión,  $K$  es un factor de forma, con un valor habitual de 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda usada por el difractómetro,  $\beta$  es el valor de anchura a media altura de la muestra y  $\theta$  es el ángulo de Bragg. Para obtener el valor de  $\beta$  de la muestra, es necesario eliminar la contribución del ensanchamiento propio del equipo de la medida experimental. El valor del

ensanchamiento propio del equipo fue obtenido mediante la difracción de una muestra policristalina de silicio estándar.

$$\beta_{sample}^2 = \beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2$$

El valor del dominio cristalino obtenido para la muestra  $x = 0.05$  es de  $92 \pm 6$  nm.

#### 4.3.2. Análisis morfológico

La microestructura y composición de las muestras preparadas, se estudió mediante SEM y EDS respectivamente. Una combinación de detectores de electrones BSE y de rayos X EDS se usaron para analizar la homogeneidad de las muestras y detectar posibles fases secundarias. Las imágenes de SEM muestran una estructura ligeramente porosa, con un tamaño de grano que varía entre 2-10  $\mu\text{m}$ , aunque la mayoría de los granos parecen pequeños tal y como se puede observar en la Figura 4-8. Las muestras con contenidos de Erbio  $x = 0.005$ , 0.01 y 0.05 presentan una única fase homogénea. En cambio, en las muestras con mayor contenido de erbio aparece una fase secundaria más clara que se observa en las imágenes BSE. Al realizar un análisis EDS de la impureza, se observa la ausencia de Lantano y de Niobio y un alto contenido de Erbio, lo que indica una composición consistente de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  ya observado en Rayos X. En el caso de la fase mayoritaria (granate), al realizar el análisis EDS también se observó una pequeña cantidad de Erbio, lo que indica que este elemento está incorporado dentro de la estructura.

Por otro lado, la presencia de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  segregado se confirmó para las muestras  $\text{Li}_5\text{La}_{3-x}\text{Er}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  con  $x = 0.5$  y  $x = 1$ . En la Figura 4-9 se puede observar una imagen de electrones retrodispersados donde se observa la fase  $\text{Er}_2\text{O}_3$  en un tono más claro, mientras que la estructura granate aparece más oscura. Un análisis composicional de ambas fases (Figura 4-9 a y b) confirma la identificación de ambas fases.

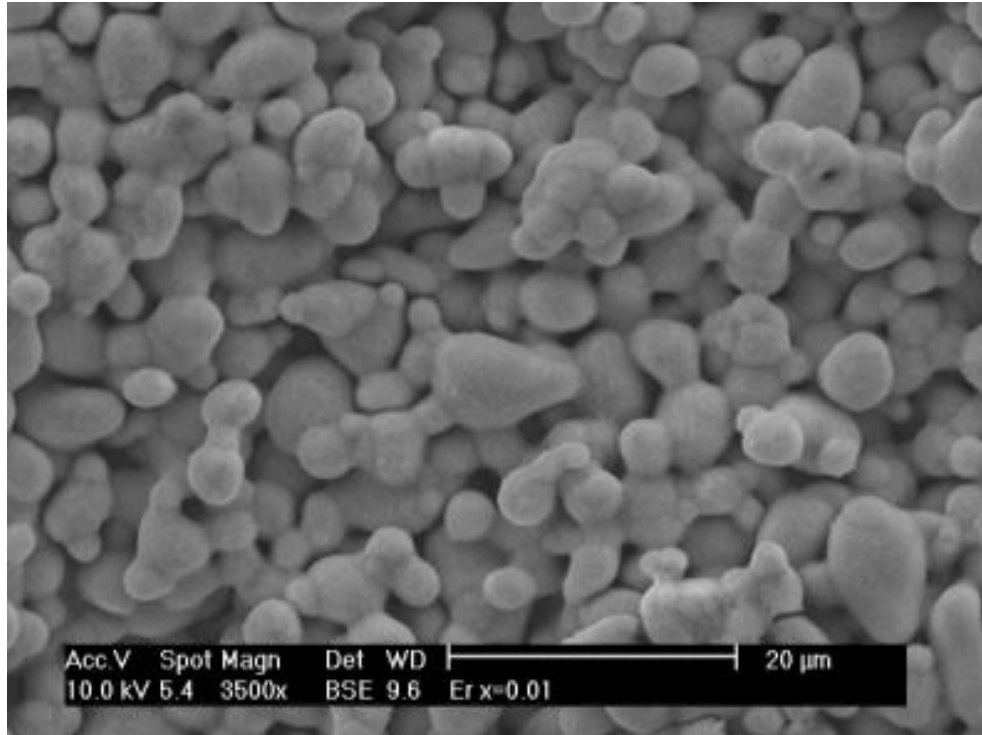


Figura 4-8. Imagen SEM correspondiente a la muestra  $\text{Li}_5\text{La}_{2.99}\text{Er}_{0.01}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  donde podemos apreciar una única fase.

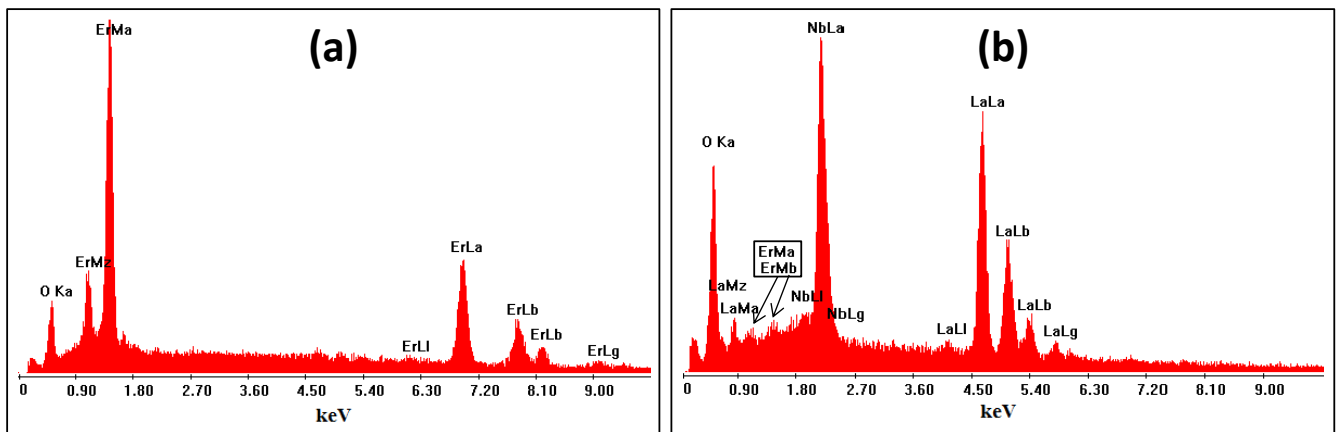
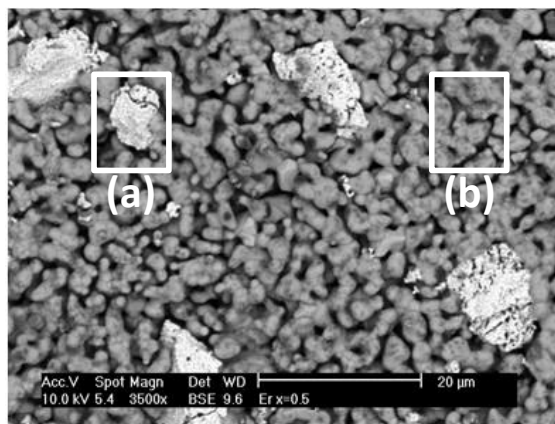


Figura 4-9. Imagen SEM de la microestructura de la muestra  $\text{Li}_5\text{La}_{2.5}\text{Er}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  BSE 2500x (parte superior) y análisis EDS de las zonas marcadas como a)  $\text{Er}_2\text{O}_3$  segregado y b) fase granate (parte inferior).

### 4.3.3. Caracterización eléctrica

Las medidas de impedancia se realizaron sobre la muestra  $\text{Li}_5\text{La}_2\text{Er}_1\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  y sobre una muestra pura sin erbio. La muestra se recubrió por ambas caras con una pintura de oro y posteriormente calentada a  $800^\circ$  durante 6 h para eliminar los componentes orgánicos de la pintura. Las medidas eléctricas se realizaron en un rango de temperaturas comprendido entre 298 y 550 K, aplicando un voltaje de 50 mV y en el rango de frecuencias comprendido entre 40 y  $10^6$  Hz.

En las figuras 4-11 y 4-12 se pueden observar los diagramas de Nyquist para la muestra  $\text{Li}_5\text{La}_2\text{ErNb}_2\text{O}_{12}$  ( $x=1$ ). A temperatura ambiente se pueden observar dos semicírculos, el de altas frecuencias corresponde a la parte capacitiva de la muestra, asociada al “bulk” del orden de  $10^{-11}$  F. El segundo semicírculo, del orden de  $10^{-9}$  F, se asocia a las contribuciones de borde de grano. En este caso se puede modelar con un circuito equivalente compuesto por 3 elementos de fase constante, uno de ellos asociado al bulk ( $\text{CPE}_b$ ), otro asociado al borde de grano ( $\text{CPE}_{gb}$ ), ambos con resistencias en paralelo, y el último asociado al electrodo ( $\text{CPE}_{elec}$ ). El circuito equivalente sería el siguiente:

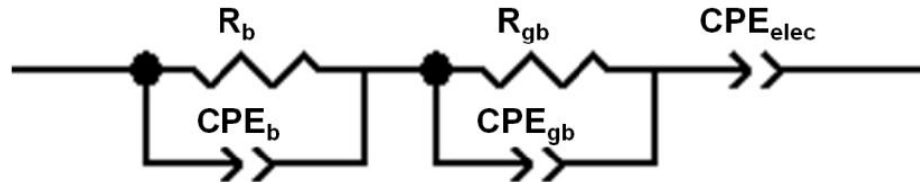


Figura 4-10. Circuito equivalente asociado a la impedancia de la muestra  $\text{Li}_5\text{La}_2\text{ErNb}_2\text{O}_{12}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

Para el resto de las medidas solo se observa un único semicírculo (o parte de él) debido a que al aumentar la temperatura se ha movido la ventana hacia frecuencias mayores. Las magnitudes de la capacidad obtenidas tras realizar el ajuste estaban en el orden de  $10^{-11}$  F que corresponden a las contribuciones del bulk, por lo que la contribución del borde de grano se considera muy pequeña [51].

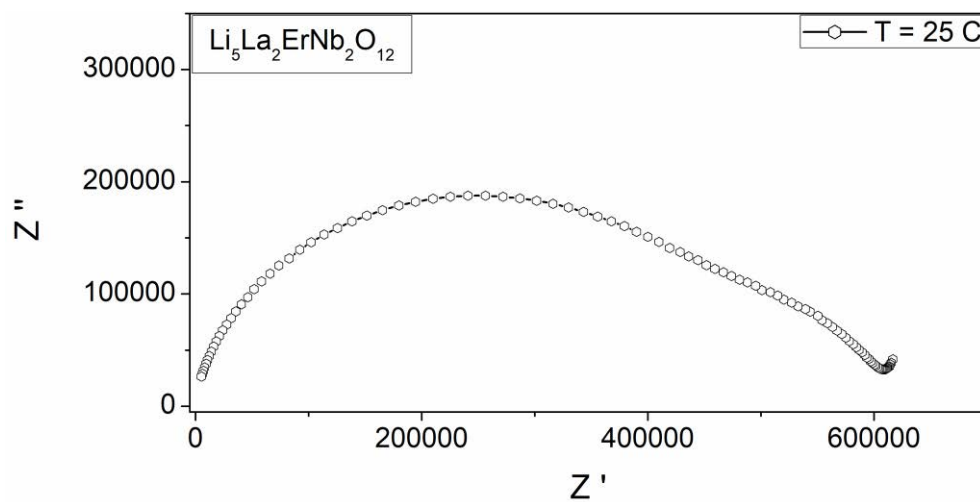


Figura 4-11. Diagrama de Nyquist para la muestra  $\text{Li}_5\text{La}_2\text{ErNb}_2\text{O}_{12}$  a temperatura ambiente.

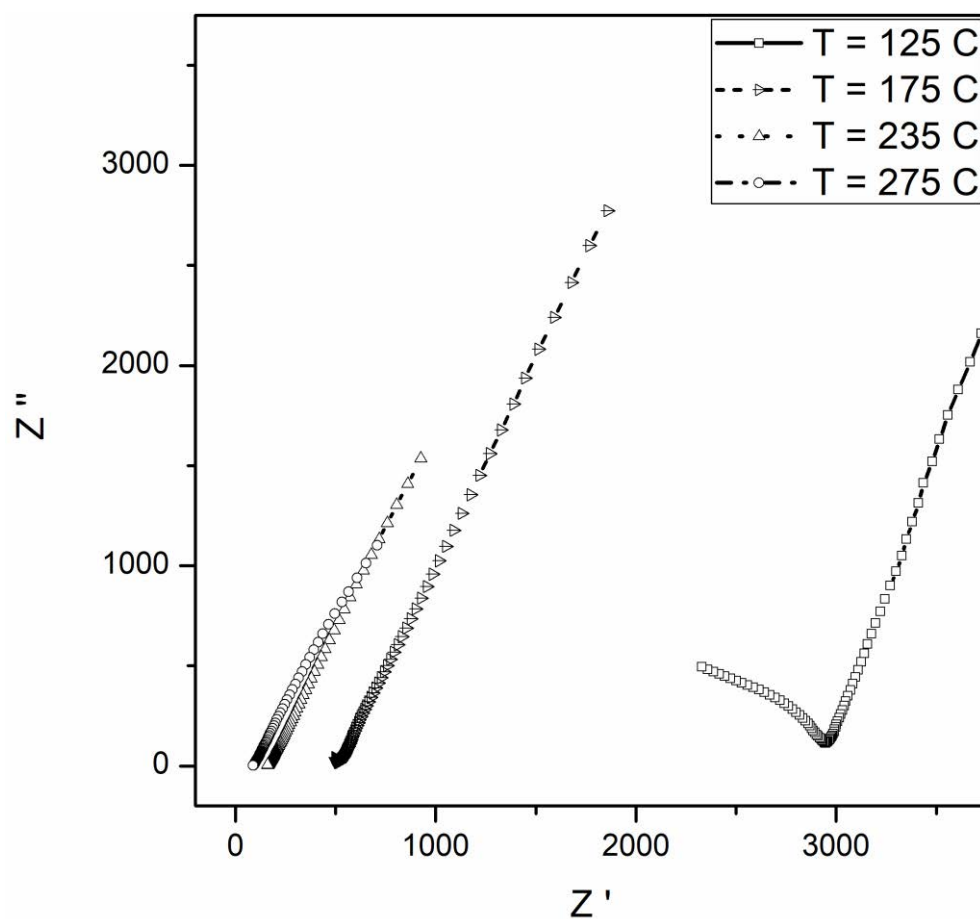


Figura 4-12. Diagrama de Nyquist para la muestra  $\text{Li}_5\text{La}_2\text{ErNb}_2\text{O}_{12}$  a temperaturas comprendidas entre  $125$  y  $275\text{ C}$ .

La cola que aparece en todas las medidas en la zona de bajas frecuencias indica una conducción rápida de Litio, y se debe al uso de un electrodo bloqueante de oro. El circuito equivalente usado para el ajuste del resto de medidas es el siguiente:

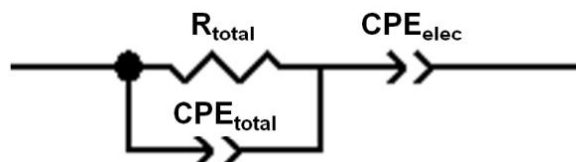


Figura 4-13. Circuito equivalente asociado a la impedancia de la muestra  $\text{Li}_5\text{La}_2\text{ErNb}_2\text{O}_{12}$  para temperaturas comprendidas entre 125 y 275 °C.

Los valores correspondientes a cada uno de los elementos del circuito se obtuvieron ajustando los datos obtenidos de las medidas de impedancia mediante el software Zview 2.1c y se recogen en la Tabla 5.

Tabla 5. Valores calculados de la resistencia y capacidad de los circuitos equivalentes correspondiente a la muestra  $\text{Li}_5\text{La}_2\text{ErNb}_2\text{O}_{12}$ .

T (°C)	$R_{\text{total}}$ ( $\Omega$ )	$Q_{\text{total}}$ (F)	n	C (F)	$Q_{\text{elec}}$ (F)	$n_{\text{elec}}$
25	$3.6 \times 10^5$	$3.5 \times 10^{-11}$	0.89	$8.7 \times 10^{-12}$		
	( $R_b$ )	( $Q_b$ )				
	$2.3 \times 10^5$	$10^{-9}$	0.81	$1.4 \times 10^{-10}$	$6.2 \times 10^{-7}$	0.61
	( $R_{bg}$ )	( $Q_{bg}$ )				
125	$2.9 \times 10^3$	$4.7 \times 10^{-9}$	0.64	$8.6 \times 10^{-12}$	$2.3 \times 10^{-6}$	0.73
175	508	$3.4 \times 10^{-10}$	0.83	$1.4 \times 10^{-11}$	$7 \times 10^{-6}$	0.69
235	202	-	-	-	$1.2 \times 10^{-5}$	0.7
275	14	-	-	-	$1.7 \times 10^{-5}$	0.7

Las medidas a 235° C y 275° C apenas se aprecia el semicírculo por lo que solo se tomaron los valores correspondientes a la resistencia y el electrodo.

Las medidas de la muestra sin dopar con Erblio se muestran a continuación, en el rango de frecuencias entre 40 y  $10^6$  Hz.



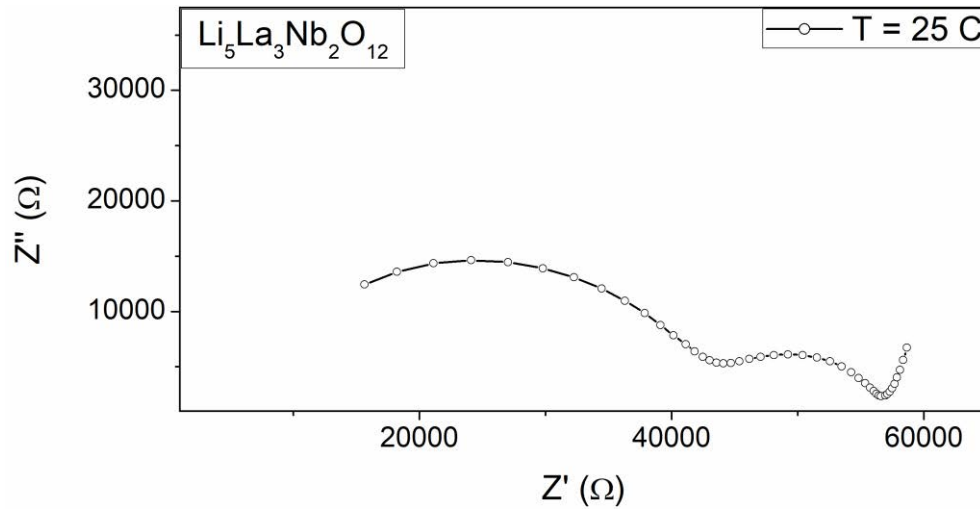


Figura 4-14. Diagrama de Nyquist para la muestra  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  a temperatura ambiente.

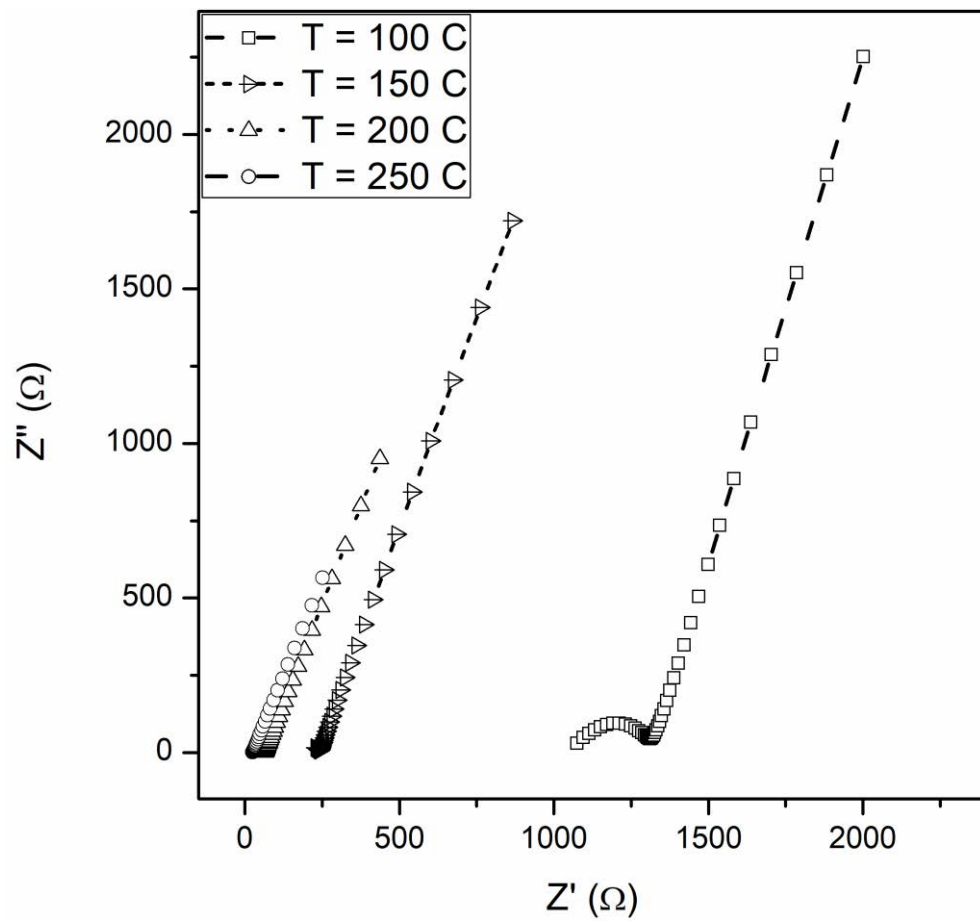


Figura 4-15. Diagrama de Nyquist para la muestra  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  a temperaturas comprendidas entre 125 y 275  $^\circ\text{C}$ .

Del mismo modo que ocurría con la muestra dopada con Erblio, se puede observar que la muestra medida a temperatura ambiente presenta contribuciones de bulk y borde de grano, representados por los dos semicírculos (Figura 4-14). A medida que aumenta la temperatura, las contribuciones de bulk y borde de grano se juntan y solo se observa un semicírculo, tal y como se observa en la Figura 4-15. Para temperaturas superiores a 150 °C, la parte capacitiva de la impedancia proveniente del bulk se vuelve casi inapreciable en el rango de frecuencias estudiadas. Los valores de los parámetros ajustados por los circuitos mostrados anteriormente se reflejan en la Tabla 6 para las medidas del LLNG sin dopar.

Tabla 6. Valores calculados de la resistencia y capacidad de los circuitos equivalentes correspondiente a la muestra  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ .

T (°C)	$R_{\text{total}}$ ( $\Omega$ )	$Q_{\text{total}}$ (F)	n	C (F)	$Q_{\text{elec}}$ (F)	$n_{\text{elec}}$
25	$5.6 \times 10^4$ ( $R_b$ )	$1.5 \times 10^{-11}$ ( $Q_b$ )	0.93	$5.2 \times 10^{-12}$		
					$1.6 \times 10^{-6}$	0.80
	$4.4 \times 10^4$ ( $R_{bg}$ )	$2.1 \times 10^{-8}$ ( $Q_{bg}$ )	0.68	$7.8 \times 10^{-10}$		
100	1310	$2.4 \times 10^{-7}$	0.41	$2.2 \times 10^{-12}$	$3.7 \times 10^{-6}$	0.79
150	240	$5.8 \times 10^{-9}$	0.83	$3.7 \times 10^{-10}$	$8.2 \times 10^{-6}$	0.76
200	66	-	-		$1.4 \times 10^{-5}$	0.77
250	26	-	-		$2.1 \times 10^{-5}$	0.78

La conductividad eléctrica de la muestra se calculó a partir de los valores de la resistencia obtenidos más arriba y la energía de activación  $E_a$  se calculó a partir de la pendiente de la gráfica de Arrhenius de la Figura 4-16 y los valores obtenidos son 0.43 y 0.49 eV para las muestras de  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  y  $\text{Li}_5\text{La}_2\text{Er}_1\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ , respectivamente. Estos valores están muy próximos a los reportados en la bibliografía para otros conductores de Litio [44], [48], [52], y la pequeña variación parece indicar que la incorporación de erbio a la estructura no afecta al mecanismo de conducción (puesto que el parámetro de red tampoco se veía afectado). Sin embargo, los valores de la conductividad son inferiores a aquellos reportados en la bibliografía. A pesar de esta reducción en los valores de la conductividad, cabe remarcar que el reducido tamaño de grano de esta muestra y la presencia de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  segregado puede conducir a un contacto deficiente entre partículas, afectando a los valores de la conductividad.

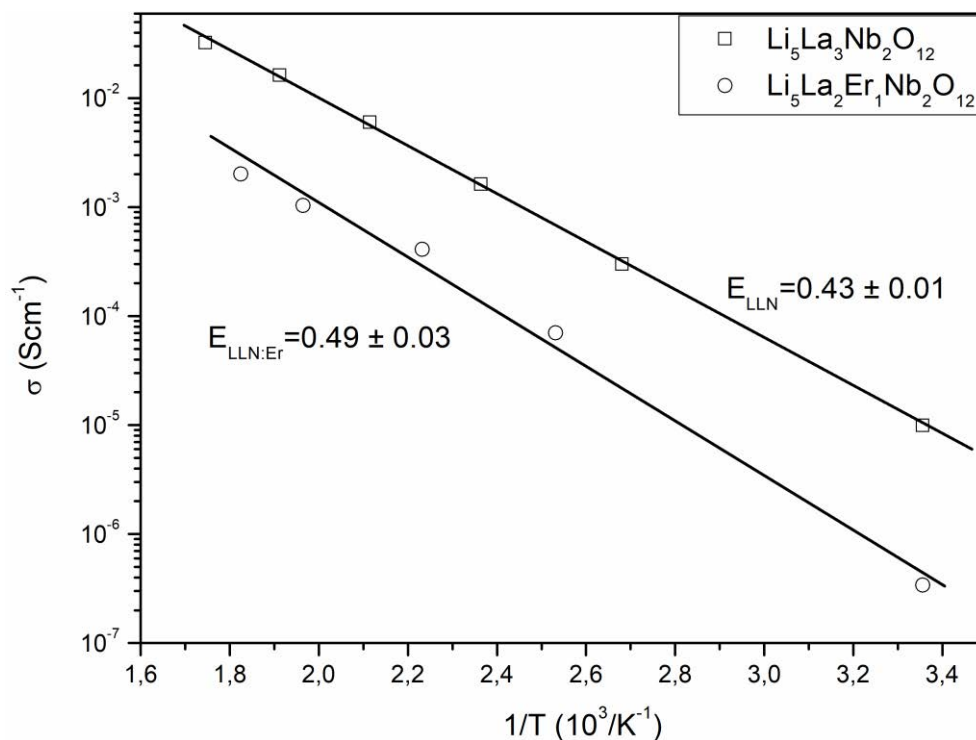


Figura 4-16. Representación Arrhenius de la conductividad total del  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  (cuadrados) y  $\text{Li}_5\text{La}_2\text{ErNb}_2\text{O}_{12}$  (círculos).

#### 4.3.4. Caracterización óptica

Las propiedades ópticas de las muestras de  $\text{Li}_5\text{Er}_x\text{La}_{3-x}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  se estudiaron en la regiones visible e infrarroja del espectro, en función de la concentración de Erblio.

##### *Espectroscopia infrarroja de Transformada de Fourier*

Con el fin de estudiar la evolución de la humedad presente en la muestra, se realizaron medidas en el espectro infrarrojo entre 2200 y 6600 nm. Para ello se midieron dos pellets de KBr con una pequeña cantidad de la muestra a estudiar, uno con la muestra previamente secada y otro sin secar. En la Figura 4-17 se presenta el espectro de absorción en la zona infrarroja, entre 1500 y 4500  $\text{cm}^{-1}$ , de un pellet de KBr con LLNG:Er ( $x=1$ ) desecado y otro sin desecar, junto con un pellet de KBr de referencia. Se puede observar una clara disminución de la banda de iones hidroxilo centrada en 3400  $\text{cm}^{-1}$  [53], [54].

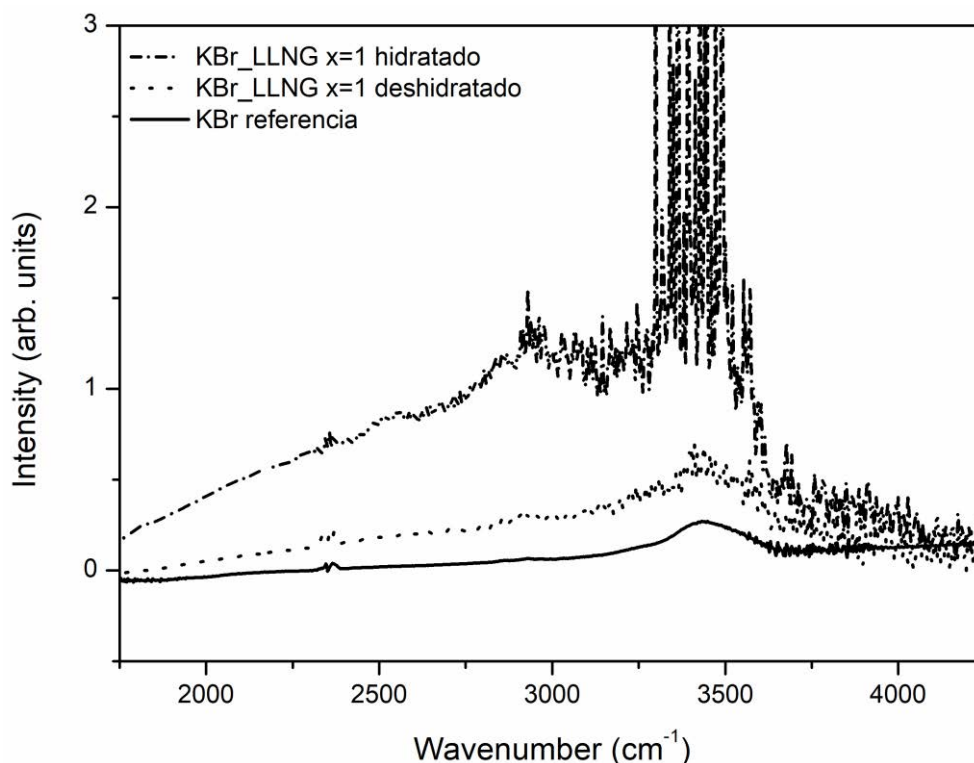


Figura 4-17. Espectro de absorción infrarroja mediante transformada de Fourier donde se observa una muestra en pellet sin eliminar la humedad residual, otra calentada para eliminar la humedad y un pellet de KBr como referencia.

### Espectroscopía de absorción óptica

Mediante la espectroscopía de absorción se puede observar la incorporación de tierras raras a las muestras. La Figura 4-18 presenta el espectro de absorción en la franja comprendida entre 325 y 850 nm, correspondiente a 3 muestras distintas: un pellet de KBr con  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , un pellet de KBr con  $\text{Li}_5\text{Er}_1\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  y polvo de  $\text{Li}_5\text{Er}_1\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  colocado sobre un sustrato de vidrio. Se observa un gran aumento en la resolución de los espectros al utilizar los pellets de KBr, reduciendo así la dispersión provocada por los granos del polvo. Las bandas de absorción corresponden a las transiciones desde el estado fundamental,  $^4\text{I}_{15/2}$ , de los iones  $\text{Er}^{3+}$  a los diferentes estados excitados, etiquetados en la figura. Las transiciones del erbio han sido identificadas por comparación con el pellet de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

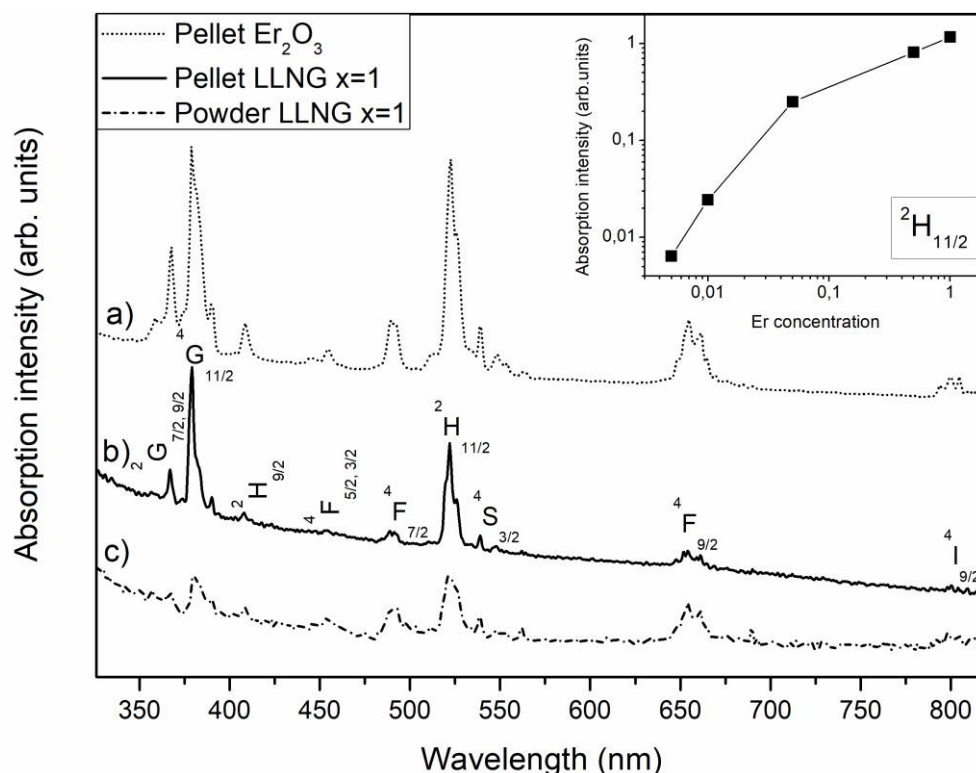


Figura 4-18. Espectro de absorción obtenido para a) pellet de KBr con  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , b) pellet de KBr con  $\text{Li}_5\text{La}_2\text{ErNb}_2\text{O}_{12}$  y c) polvo de  $\text{Li}_5\text{La}_2\text{ErNb}_2\text{O}_{12}$  sobre un sustrato de cristal. El pellet de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  se muestra con fines comparativos. El recuadro muestra la absorción integrada de la banda  $^2\text{H}_{11/2}$  en función de la concentración de erbio.

Se realizaron los espectros de absorción para todas las muestras con distintas concentraciones de Erblio. El recuadro en la Figura 4-18 muestra la intensidad integrada de la banda de absorción  $^2\text{H}_{11/2}$  en función de la concentración de Erblio en la muestra. Esta banda de absorción se ha utilizado debido a que, con concentraciones bajas de Erblio, en el espectro de absorción solo se observaban con claridad las transiciones hipersensitivas del  $\text{Er}^{3+}$  ( $^2\text{H}_{11/2}$  y  $^4\text{G}_{11/2}$ ). Para valores de  $x \leq 0.05$  se observa un aumento lineal de la intensidad de absorción, sin embargo, este aumento experimenta un cambio en la pendiente para valores de  $x \geq 0.5$ . Este hecho está relacionado con la incorporación efectiva del  $\text{Er}^{3+}$  dentro de la estructura, como ya se ha analizado anteriormente mediante difracción de rayos X y SEM.

La incorporación del  $\text{Er}^{3+}$  a la estructura también se puede observar en los espectros de absorción tomados a baja temperatura (10 K) monitorizando el multiplete  $^2\text{H}_{11/2}$ . En la Figura 4-19 se muestran los espectros de absorción de los pellets de KBr con LLNG con contenidos de erbio  $x = 0.05, 0.5$  y  $1$ , junto con un pellet de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  para comparar. Se puede observar que

en el pellet de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , la última absorción del multiplete  $^2\text{H}_{11/2}$  tiene lugar a  $19250\text{ cm}^{-1}$ . En la muestra de LLNG con  $x=0.05$ , se puede observar una banda de absorción intensa a partir de  $19250\text{ cm}^{-1}$ , hecho que está relacionado con la incorporación del  $\text{Er}^{3+}$  dentro de la estructura granate. Sin embargo, con contenidos de  $\text{Er}^{3+}$  mayores, la estructura de la banda de absorción se va asemejando a la del  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , lo que implica que la absorción medida corresponde en mayor medida a la absorción del  $\text{Er}_2\text{O}_3$  segregado en estas muestras.

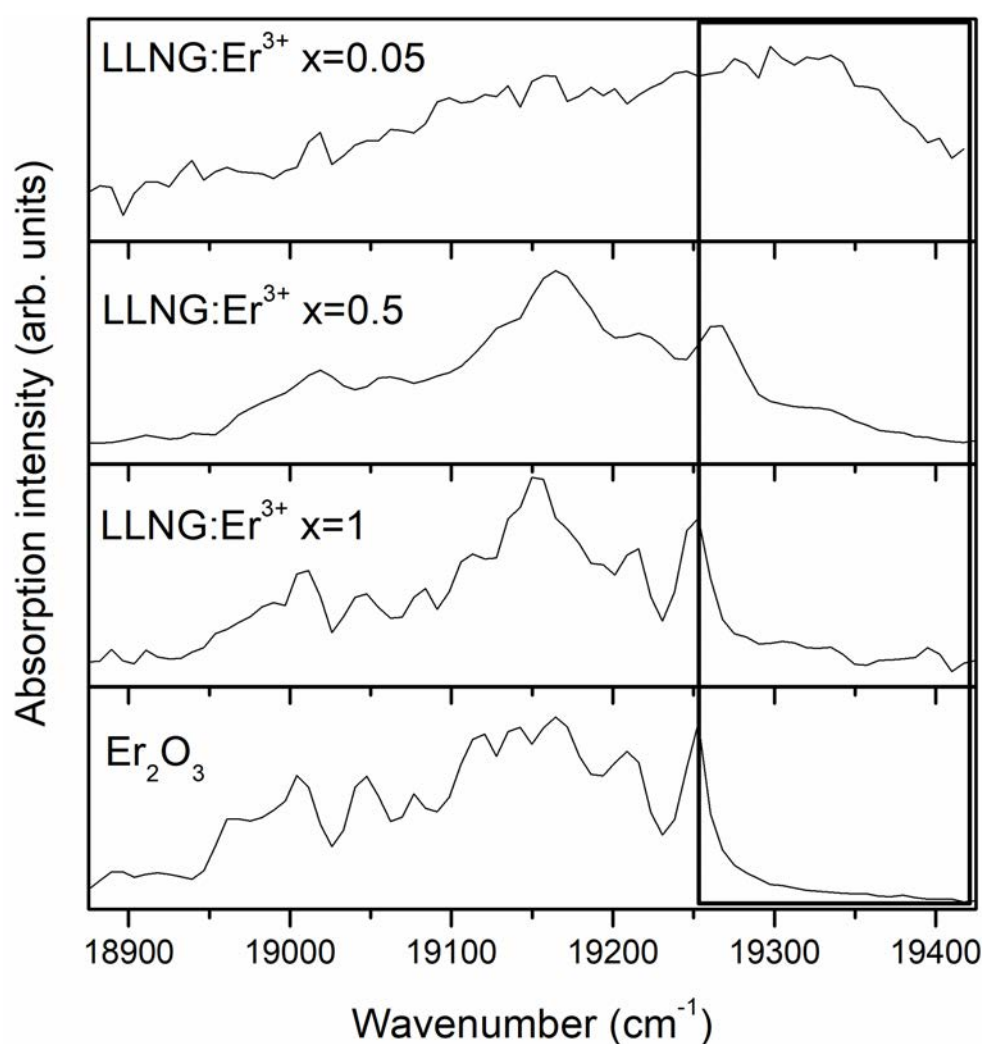


Figura 4-19. Espectro de absorción a 10 K centrado en la banda  $^2\text{H}_{11/2}$  para  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  con distintas concentraciones de erbio y  $\text{Er}_2\text{O}_3$  como comparación.

*Espectroscopía de luminiscencia*

Con el fin de estudiar los canales de relajación radiativa de las muestras y de conocer el efecto de la incorporación del  $\text{Er}^{3+}$  en la estructura del granate y su posible aplicación como sensor de humedad, se realizaron experimentos de luminiscencia bajo diferentes fuentes de excitación. Los espectros de luminiscencia se recogieron entre 400 y 1700 nm para todas las muestras con distintas concentraciones de erbio. Las longitudes de onda de excitación usadas fueron luz ultravioleta (270 nm), dentro del borde de absorción del material para conseguir una excitación eficiente y en 980 nm, correspondiente a la banda de absorción  $^4\text{I}_{11/2}$  del  $\text{Er}^{3+}$ . La Figura 4-20 muestra el espectro de fotoluminiscencia de los pellets de KBr con LLNG: $\text{Er}^{3+}$  recogidos bajo excitación ultravioleta ( $\sim 270$  nm). Se pueden observar las principales emisiones infrarrojas del  $\text{Er}^{3+}$  centradas en 980 nm y 1.54  $\mu\text{m}$ . Dos bandas de emisión intensas centradas en 530 y 550 nm que corresponden a las transiciones  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  y  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , respectivamente, dominan claramente la luminiscencia en el rango visible ( $\sim 85$  %). También se pueden apreciar otras bandas de emisión más débiles del  $\text{Er}^{3+}$ , correspondientes a las transiciones desde los niveles  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$  y  $^4\text{S}_{3/2}$  etiquetadas en la figura 20. El recuadro de la Figura 4-20 muestra la intensidad total de emisión (intensidad integrada) de los multipletes verdes  $^2\text{H}_{11/2}:\text{S}_{3/2}$  y del infrarrojo  $^4\text{I}_{13/2}$  en función de la concentración de Erblio en la muestra. La intensidad en ambas regiones muestra un comportamiento similar frente a la concentración de Erblio. Para valores de  $x \leq 0.05$  en la concentración de erbio, la intensidad aumenta con el aumento de erbio, mientras que, para valores de  $x > 0.05$  de la concentración, la luminiscencia claramente decae. Debido a que el principal factor de la disminución de la intensidad de luminiscencia por medio de transferencias de energía es el quenching por concentración, hemos estimado un valor de  $x = 0.28$  como el valor máximo que admitiría el sistema, usando el método propuesto por Ozawa [12], [13]. Este valor confirma los resultados obtenidos anteriormente mediante difracción de rayos x y absorción, aunque puede estar sobreestimado debido a la presencia de óxido de erbio segregado.

No solo la intensidad, sino también la forma de las bandas de luminiscencia se ve afectada en las muestras con  $x=0.05$  frente a las que tienen  $x>0.05$ , tal y como se puede observar en la Figura 4-21. En esta figura se muestran las cuatro principales emisiones del sistema ( $^2\text{H}_{11/2}:\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  y  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) con concentraciones de  $x = 0.05$  y  $x = 0.5$ . Para las cuatro bandas de emisión se puede observar que tanto la forma como la



intensidad relativa de los picos para la muestra  $x = 0.05$  son muy diferentes de los de la muestra  $x = 0.5$ . Una sustitución efectiva de erbio por lantano se consigue hasta un valor máximo, comprendido entre  $0.05 < x < 0.28$ . En las muestras con un mayor contenido en erbio ( $x = 0.5$  y  $1$ ), la intensidad de luminiscencia se ve reducida no solo por mecanismos de transferencia de energía, sino también por la presencia de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  segregado como se mostró en los experimentos de difracción de rayos X. Este mecanismo también explica la evolución de la intensidad de absorción mostrada en el recuadro de la Figura 4-18.

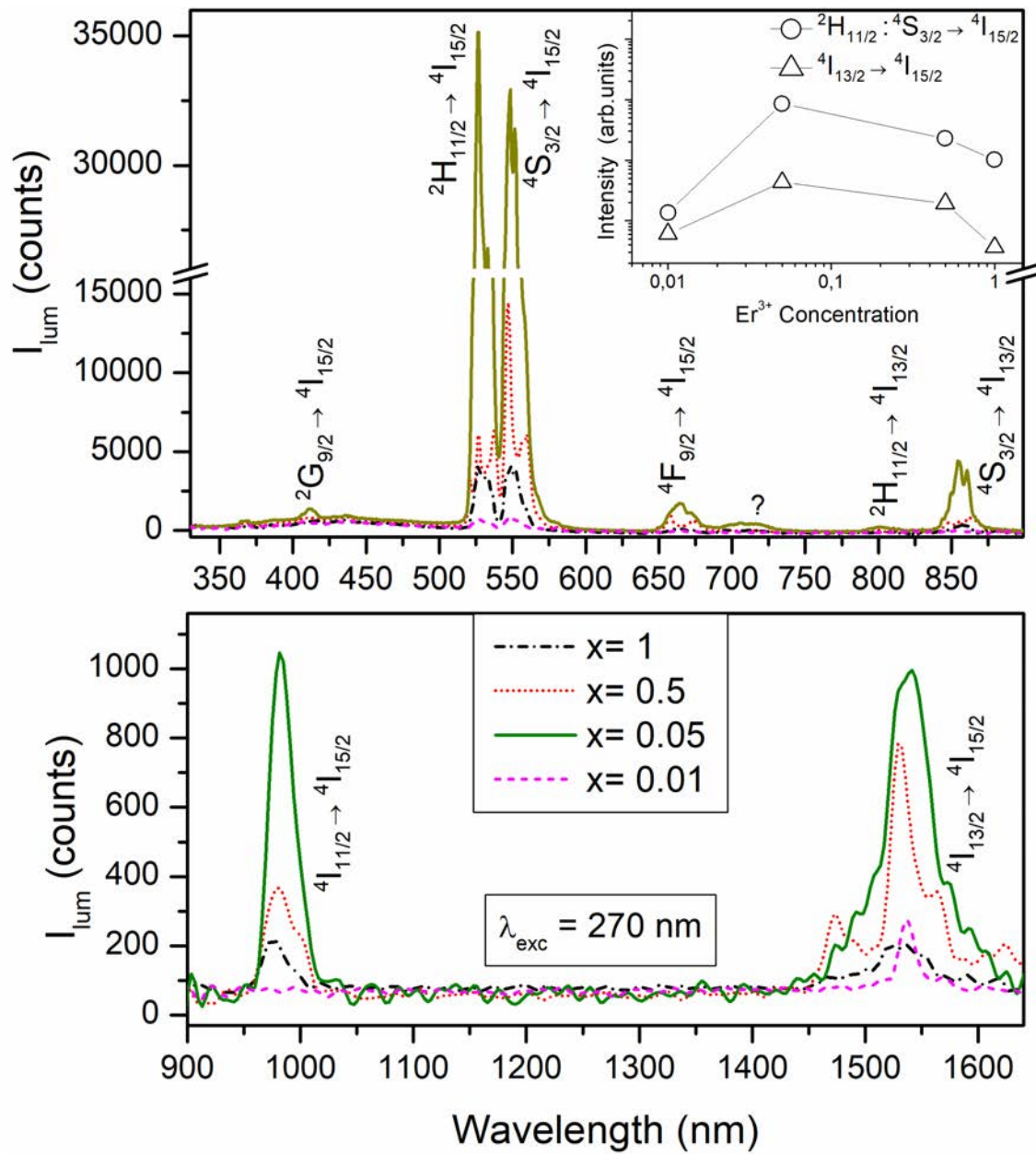


Figura 4-20. Espectro de fotoluminiscencia de LLNG:Er ( $x = 0.01, 0.05, 0.5$  y  $1$ ) excitado a 270 nm. El recuadro muestra la intensidad de emisión total (área debajo de la curva) para los multipletes  $^2\text{H}_{11/2} \cdot ^4\text{S}_{3/2}$  y  $^4\text{I}_{13/2}$  en función de la concentración nominal de erbio en las muestras.



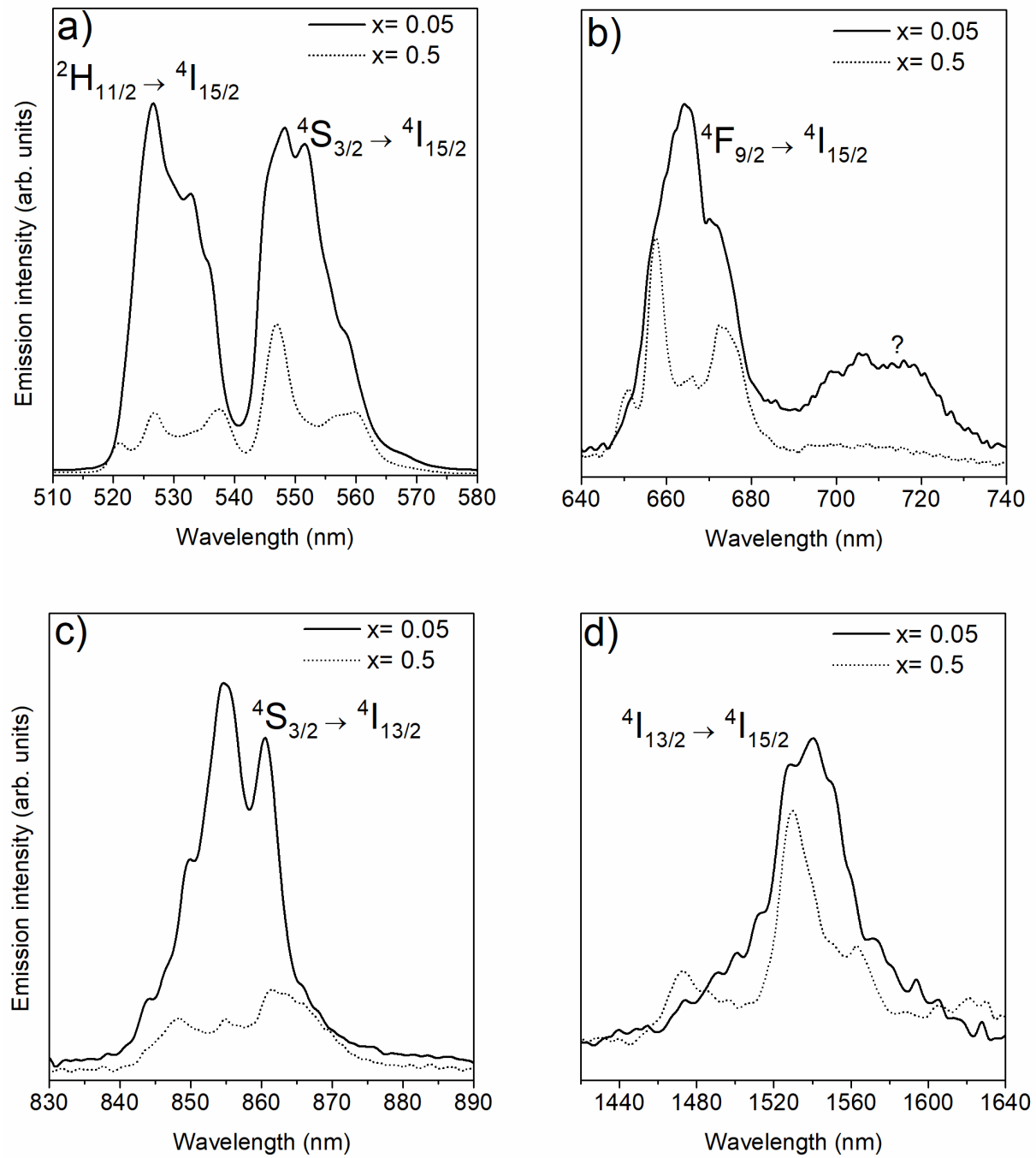


Figura 4-21. Cambio en la forma de las líneas de emisión a)  $^2\text{H}_{11/2}; ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , b)  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , c)  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  y d)  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  en las muestras  $x = 0.05$  y  $x = 0.5$  debido a la presencia de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  segregado.

Es de notar la similar intensidad de emisión de las dos emisiones verdes (Figura 4-21a) en la muestra  $x = 0.05$ , lo cual es una característica inusual de la luminiscencia del  $\text{Er}^{3+}$ . Es bien conocido que los niveles  $^2\text{H}_{11/2}$  y  $^4\text{S}_{3/2}$  están térmicamente unidos. De hecho, la variación de la intensidad relativa de ambas bandas con la temperatura ha sido utilizada como sensor térmico [27], [55]. A temperatura ambiente, la transición  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  es mucho menos intensa que la transición  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , situación que se invierte para temperaturas elevadas. Desde este punto de vista, la similar intensidad observada de ambas bandas en nuestro sistema podría estar relacionado con algún efecto térmico. A pesar de que la excitación de 270 nm utilizada se lleve a cabo mediante una lámpara de Xe-Hg de baja intensidad, los efectos térmicos no pueden ser totalmente descartados debido a la excitación con luz ultravioleta dentro del borde de absorción del material. Si embargo, desde un punto de vista estructural, al sustituir iones  $\text{La}^{3+}$  con otras tierras raras trivalentes, con menor radio iónico, en granates, el parámetro estructural normalmente se ve reducido [56], [57]. Como se puede observar en la Tabla 4, el parámetro estructural de estas muestras no sufre un cambio significativo con la introducción de erbio en esta muestra. Incluso las distancias interatómicas parecen aumentar en lugar de reducirse. Atendiendo a los valores del factor térmico isotrópico de la Tabla 4, vemos que en el caso de los iones Er/La se produce un aumento de estos valores con la introducción de  $\text{Er}^{3+}$  en las muestras, pasando de un valor de 0.39 para la muestra son dopar a un valor de 0.81 para la muestra con  $x=0.05$ . Sin embargo, el valor del factor térmico isotrópico del Nb disminuye con la entrada de erbio y luego permanece prácticamente constante a lo largo de la serie. Los iones pesados  $\text{Nb}^{5+}$  sostienen la estructura, permitiendo un mayor desplazamiento de los iones  $\text{Er}^{3+}$  en sus posiciones de red y, por tanto, comportándose como si estuviesen a una temperatura mayor de la que realmente se encuentran.

### *Espectroscopía de excitación*

El espectro de excitación se recogió para la emisión roja, centrada en 660 nm para todas las muestras LLNG dopadas con  $\text{Er}^{3+}$ . Debido a la configuración del equipo, las medidas se realizaron en reflexión directa, por lo que en la Figura 4-22 se omite la zona centrada en 330 nm para omitir la señal proveniente del segundo armónico de excitación. Se pueden observar dos bandas anchas de excitación en la zona ultravioleta. La banda centrada en 310 nm muestra una clara forma gaussiana, mientras que la otra centrada en 250-270 nm muestra cierta estructura. La banda gaussiana, cuya forma e intensidad no se ven afectadas por la cantidad de

$\text{Er}^{3+}$  en las muestras, debe estar asociada a algún tipo de defecto intrínseco en el KBr (probablemente centros relacionados con la fotodisociación de  $\text{OH}^-$  [58], [59]) usado como medio dispersante de las muestras en polvo de  $\text{LLNG}:\text{Er}^{3+}$ . En este punto debemos incidir en la presencia de una banda ancha de luminiscencia en la Figura 4-20 centrada en 450 nm superpuesta en la luminiscencia del erbio. Esta banda ancha de luminiscencia se puede relacionar, tanto con la luminiscencia de los centros absorbentes en el KBr [35], como con la luminiscencia del complejo niobio-oxígeno [60]. En cualquier caso, esta luminiscencia no tiene un aspecto relevante en este trabajo. Ahora, centrando la atención en la banda estructurada en 250-270 nm, se observa una fuerte dependencia con la concentración de erbio y está relacionada con la incorporación del erbio dentro de la estructura. Muchos autores han reportado bandas en la zona UV asociadas a bandas de transferencia de carga (CTB) relacionadas con los grupos niobato  $[\text{NbO}_6]^{7-}$  y  $[\text{NbO}_4]^{3-}$  [61]. La banda de transferencia de carga de 270 nm muestra una fuerte dependencia con la concentración de erbio y ha sido previamente observada en el mismo material dopado con  $\text{Eu}^{3+}$  [62] y relacionada con el grupo  $[\text{NbO}_6]^{7-}$ . La absorción del grupo más deficiente en oxígeno tiene lugar a mayores energías [61], [63]–[65] y podemos suponer que es el responsable de la banda en 250 nm que muestra una dependencia aparentemente baja con la concentración de erbio. Este hecho sugiere que los iones  $\text{Er}^{3+}$  se incorporen mayoritariamente a la estructura sustituyendo iones  $\text{La}^{3+}$  (y luego ocupando un lugar cerca de un grupo  $[\text{NbO}_6]^{7-}$ ), pero también algunos iones erbio pueden incorporarse en un entorno muy defectivo de oxígeno. Este hecho podría atribuirse a la presencia de iones  $\text{Nb}^{5+}$  en sitio tetraédrico, que ha sido tradicionalmente asignado al  $\text{Li}^+$ , pero también podría ser asociado con la deficiencia de oxígeno esperada en las interfaces cristalinas, así como en los bordes de grano.

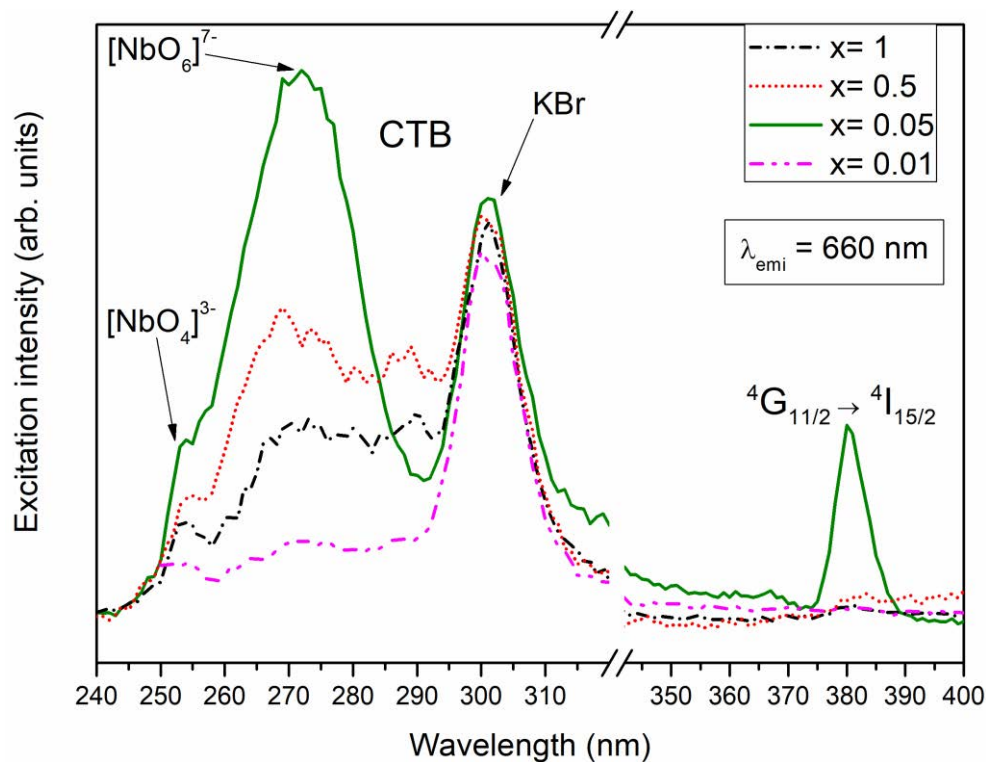


Figura 4-22. Espectro de excitación recogido en 660 nm en función de la concentración nominal de erbio en las muestras. Se utilizó una configuración de reflexión directa en la medida, por ello se omite una zona en el eje X para evitar la luz de excitación del segundo armónico  $2\omega$ .

### Espectroscopía de luminiscencia no lineal (upconversion)

Como se ha podido observar en las figuras anteriores, el sistema  $\text{Li}_5\text{La}_{2.95}\text{Er}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  ha mostrado la mayor intensidad de emisión, por lo que las siguientes medidas ópticas se realizarán en esta muestra.

El proceso de upconversion (UC) es un fenómeno ampliamente extendido entre los iones lantánidos. El proceso de UC en  $\text{Er}^{3+}$  se ha obtenido en una amplia variedad de compuestos a través de distintos canales [14]. A pesar de su capacidad para convertir luz IR en visible, la reducida sección eficaz del  $\text{Er}^{3+}$  hace que este proceso suela ser bastante ineficiente, y el codopado con  $\text{Yb}^{3+}$  usado como activador suele favorecer la eficiencia del proceso. De hecho, los procesos de UC de  $\text{Er}^{3+}$  con iones  $\text{Yb}^{3+}$  como activadores se ha utilizado en multitud de aplicaciones [66]–[71]. En los sistemas con bajas concentraciones de dopantes, el proceso de upconversion más habitual es la absorción de estados excitados (ESA) [72]. Este proceso involucra un único ion. En el caso de iones  $\text{Er}^{3+}$ , la longitud de onda de excitación más utilizada

es 980 nm. Mediante esta excitación se puebla el multiplete  $^4\text{I}_{11/2}$ , el cual debe tener una vida media elevada para que se pueda realizar el segundo proceso de absorción desde ese nivel. La absorción desde el nivel  $^4\text{I}_{11/2}$  puebla niveles superiores del  $\text{Er}^{3+}$ , desde donde relajan de forma no radiativa hasta los niveles  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  y  $^4\text{F}_{9/2}$ , desde donde los procesos de luminiscencia tienen lugar.

En las figuras 4-23 y 4-24 se presentan los espectros de upconversion del  $\text{LLNG}:\text{Er}^{3+}$  obtenido bajo excitación IR con un diodo de 980 nm en función de la potencia de salida del diodo. Se puede apreciar en la Figura 4-23 que de nuevo la emisión verde, correspondiente a las transiciones  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  y  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , vuelve a dominar el espectro. Las dos emisiones vuelven a tener una intensidad relativa similar, aunque en este caso la transición  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  es algo menos intensa que la  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . También se observa de nuevo la emisión roja centrada en 665 nm, aunque en este caso con mayor intensidad relativa que la obtenida mediante excitación bajo luz UV. En la Figura 4-24 se observa el espectro de emisión del  $\text{LLNG}:\text{Er}^{3+}$  en la zona infrarroja centrada en 1550 nm, correspondiente a la transición  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ .

Con el fin de aclarar el mecanismo de UC en  $\text{LLNG}:\text{Er}^{3+}$ , se obtuvo la intensidad total de emisión en función de la potencia del diodo, tal y como se muestra en la Figura 4-25. La pendiente obtenida para el nivel  $^4\text{I}_{13/2}$  es muy próxima a 1 ( $n = 0.988$ ),  $n = 1.518$  para la emisión verde y  $n = 1.639$  para la emisión roja, valores similares a los obtenidos para otros óxidos [73], [74]. Estos resultados parecen indicar que las emisiones verde y roja se obtienen a través de la absorción de dos fotones mediante mecanismos de UC, mientras que la población del nivel  $^4\text{I}_{13/2}$  proviene del decaimiento no radiativo directo desde el nivel superior  $^4\text{I}_{11/2}$ . Sin embargo, existe una explicación aceptada para el valor de la pendiente de 1.6 para la emisión roja [75]–[77] relacionada con procesos de transferencia de energía, que involucra procesos de relajación cruzada con la absorción de tres fotones NIR y la emisión de dos fotones rojos. Dos fotones IR (980 nm) son absorbidos de manera secuencial mediante un ion donador  $\text{Er}^{3+}$  para alcanzar el estado excitado  $^4\text{F}_{7/2}$  (mediante las transiciones  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ ), desde donde relaja al estado  $^4\text{F}_{9/2}$ . Un ion aceptor  $\text{Er}^{3+}$  en el estado  $^4\text{I}_{11/2}$  (después de la absorción de un fotón IR) captura esa energía y también alcanza el nivel  $^4\text{F}_{9/2}$ , desde donde se produce la luminiscencia roja. Este proceso se puede observar en la Figura 4-26 a.

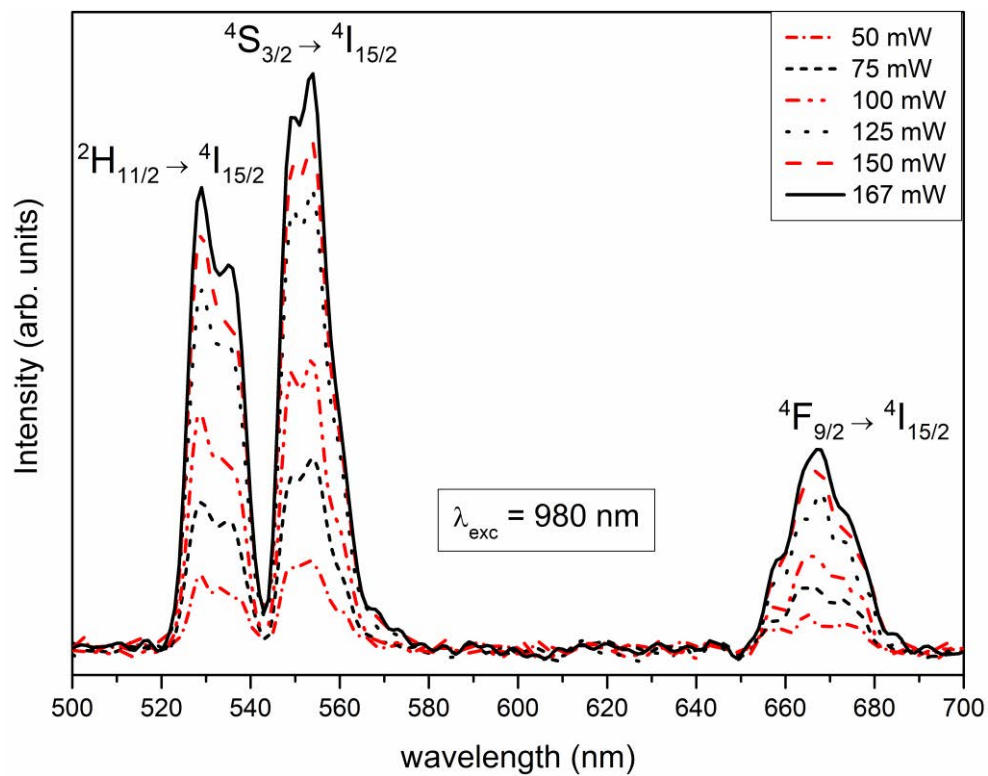


Figura 4-23. Espectro de fotoluminiscencia upconvertida del LLNG:Er ( $x=0.05$ ) bajo excitación infrarroja con un diodo láser de 980 nm.

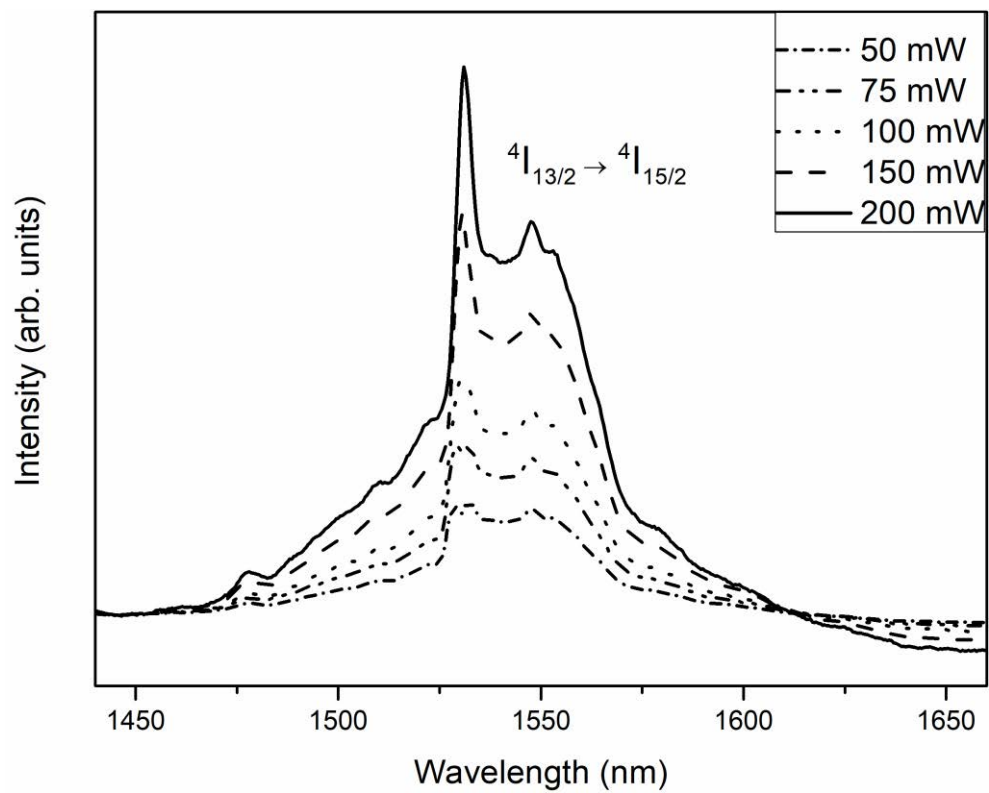


Figura 4-24. Espectro de fotoluminiscencia del LLNG:Er ( $x=0.05$ ) bajo excitación infrarroja con un diodo láser de 980 nm.

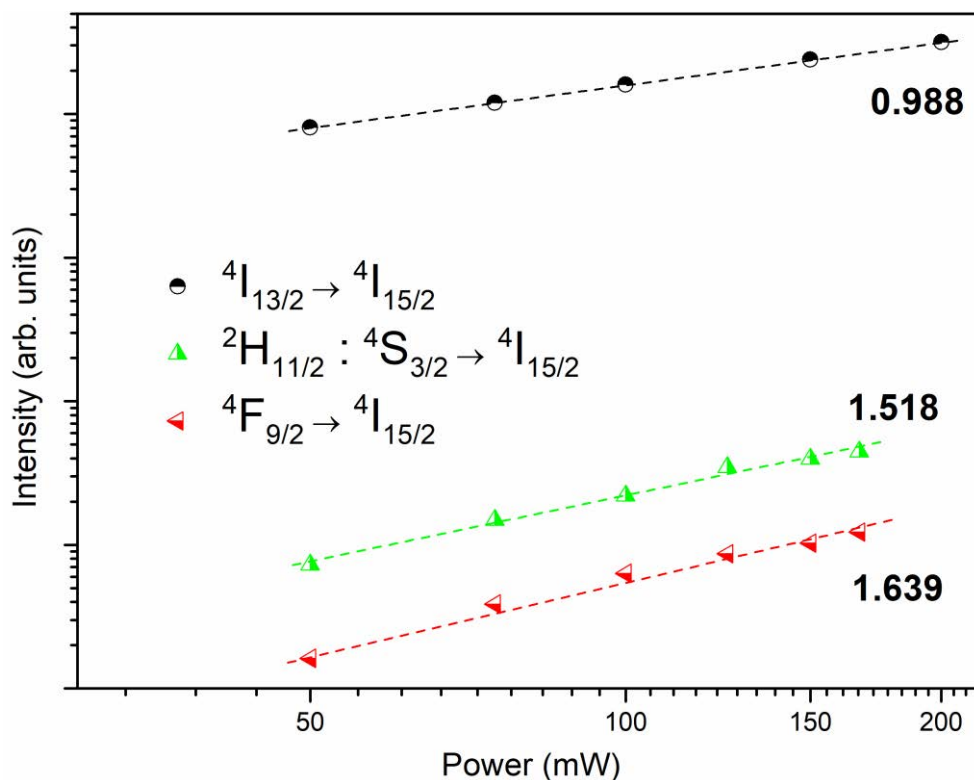


Figura 4-25. Emisión total en función de la potencia del diodo para la muestra LLNG:Er ( $x=0.05$ ) correspondiente a los multipletes  $2H_{11/2}:4S_{3/2}$ ,  $4F_{9/2}$  y  $4I_{13/2}$ .

Respecto a la emisión UC verde, cuyo valor de la pendiente es 1.52, también debe estar relacionada con un proceso de absorción de tres fotones de una manera similar a la emisión roja. Varios procesos, involucrando diferentes estados excitados, podrían ser los responsables de este fenómeno debido a la elevada energía del fonón de red del sistema, sin embargo, el dibujado en la Figura 4-26 b nos pareció el más adecuado para nuestro sistema. La absorción de dos fotones IR puebla el estado  $4F_{7/2}$ , desde donde relaja de manera no radiativa a los estados  $2H_{11/2}:4S_{3/2}$ . La energía de esta relajación es suficiente para promocionar un ion (A) del estado  $4I_{11/2}$  al estado  $4I_{9/2}$ , que tiene una vida media radiativa elevada ( $\sim 4.5$  ms). La emisión de otro ion (B) desde el estado  $4I_{13/2}$  al estado fundamental es capturada por el ion (A) en el estado  $4I_{9/2}$  para alcanzar los estados  $2H_{11/2}:4S_{3/2}$ . De nuevo se produce la absorción de tres fotones IR y se emiten dos fotones verdes, con un valor esperado de la pendiente de 1.5.

Cabe destacar que los procesos de UC dependen mucho tanto de la longitud de onda de excitación utilizada como del tipo de material, lo que puede conducir a discrepancias entre los valores de la pendiente experimentales y el comportamiento teórico de la ley de la potencia.

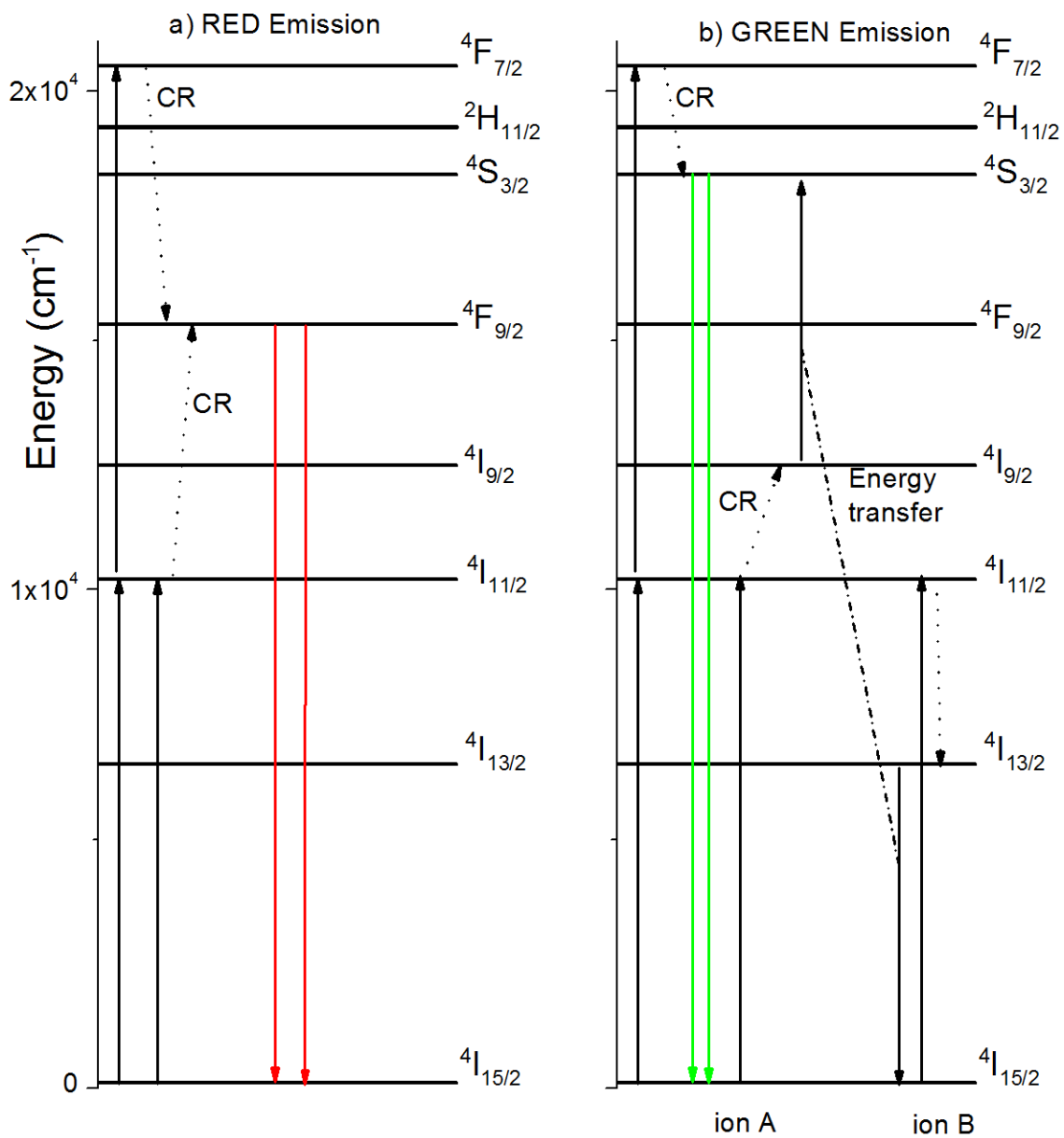


Figura 4-26. Esquemas sugeridos para los procesos de upconversion para la emisión a) roja y b) verde.



### *Análisis de vidas medias*

La muestra  $\text{Li}_5\text{La}_{2.95}\text{Er}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  fue excitada bajo luz pulsada en 532 nm, poblando los multipletes  $^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  y  $^2\text{H}(2)_{11/2}:\text{S}_{3/2}$ , para estudiar el decaimiento temporal de las poblaciones de dichos niveles mediante las transiciones radiativas al estado fundamental, centradas en 1530, 980 y 550 nm, respectivamente. Las medidas obtenidas para las emisiones infrarrojas ( $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  y  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) presentan un decaimiento exponencial simple, con vidas medias de 4.85 y 1.05 ms, respectivamente (Figura 4-27). Por el contrario, en la Figura 4-28 se puede observar un comportamiento no exponencial que puede ser descrito por una cola exponencial de 99  $\mu\text{s}$  con una caída inicial rápida de 22  $\mu\text{s}$  aproximadamente.

Este tipo de comportamientos bi-exponenciales suelen estar relacionados con algún tipo de mecanismo de transferencia de energía. Cuando las partículas son pequeñas (nano y sub-micrométricas) como en nuestro caso (92 nm), la vida media de los iones en el interior de la partícula es mayor, y conforme los iones se encuentran más cerca del borde, donde existe una mayor cantidad de defectos y la probabilidad de transferencia de energía entre iones  $\text{Er}^{3+}$  aumenta, esta vida media disminuye [78]. En estos casos es aceptado calcular la vida media promedio como [79], [80]:

$$\tau_{av} = \frac{\int I(t)t dt}{\int I(t)dt}$$

El valor de vida media promedio encontrado para los niveles  $^2\text{H}(2)_{11/2}:\text{S}_{3/2}$  es de 68  $\mu\text{s}$ .

Comparando las vidas medias obtenidas en nuestro sistema, con aquellas reportadas para otros materiales como CLNGG y el ampliamente utilizado YAG, se observa que la vida media del nivel  $^4\text{I}_{13/2}$  es igual a la del sistema CLNGG 4853  $\mu\text{s}$  e inferior al YAG 6400  $\mu\text{s}$ . Sin embargo, la vida media del nivel  $^4\text{I}_{11/2}$  es más del doble que la obtenida para el CLNGG 438  $\mu\text{s}$  y diez veces la del YAG 100  $\mu\text{s}$ . Por ello, se puede considerar el sistema LLNG como un medio prometedor para la transición láser  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ .

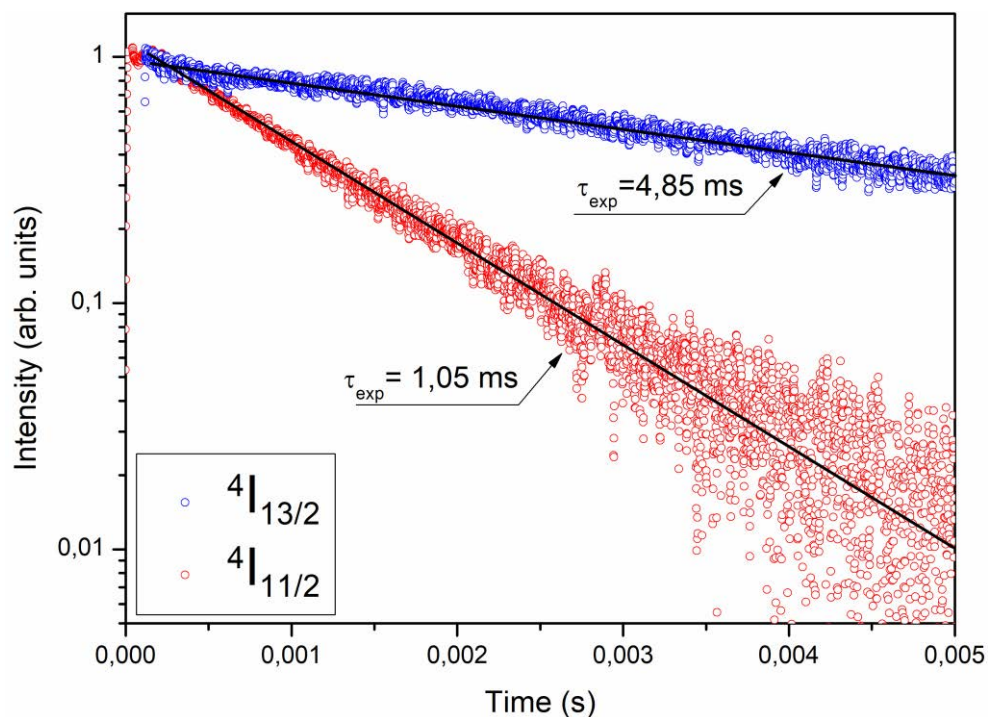


Figura 4-27. Evolución temporal de la luminiscencia correspondiente a las bandas de emisión  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  y  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Las medidas se recogieron en 980 nm y 1531 nm respectivamente, bajo excitación pulsada en 532 nm, para la muestra  $x = 0.05$ .

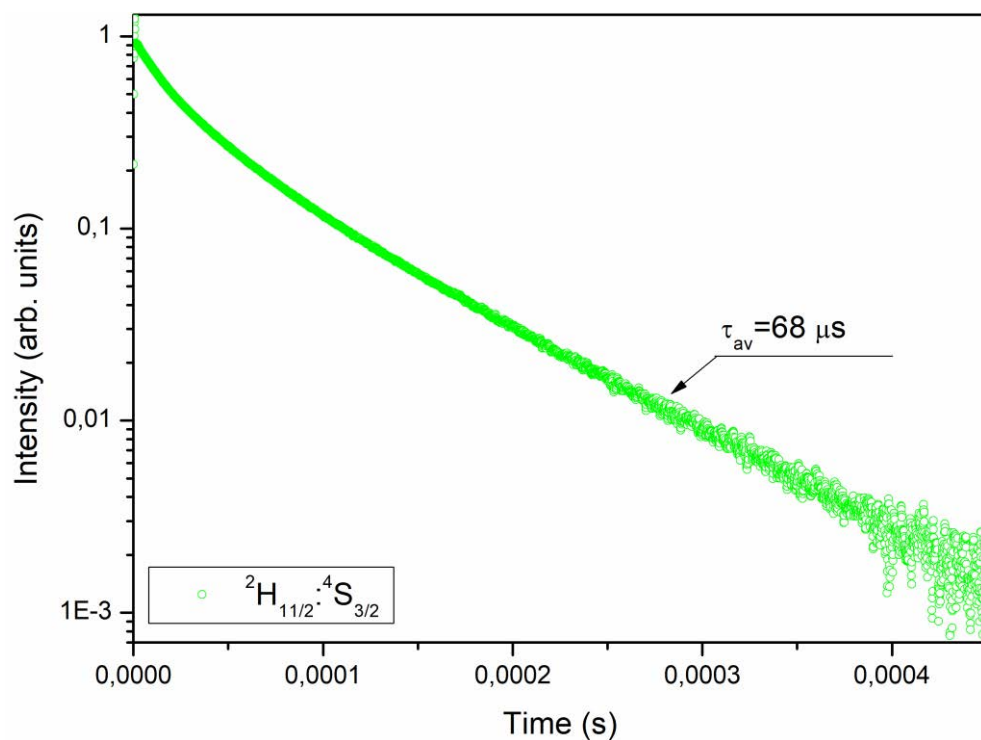


Figura 4-28. Evolución temporal de la luminiscencia correspondiente a las bandas de emisión  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$  (valor medio). La medida se recogió en 550 nm bajo excitación pulsada en 532 nm, para la muestra  $x = 0.05$ .

### Análisis Judd-Ofelt

Con el fin de conocer las probabilidades de transición en este sistema, hacer estimaciones de las eficiencias cuánticas y los branching ratios de las emisiones vistas anteriormente, se realizó un cálculo Judd-Ofelt (JO) sobre el sistema  $\text{Li}_5\text{La}_{2.95}\text{Er}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ . Para ello se utilizó la teoría modificada para muestras en polvo y el espectro de absorción de la Figura 4-29.

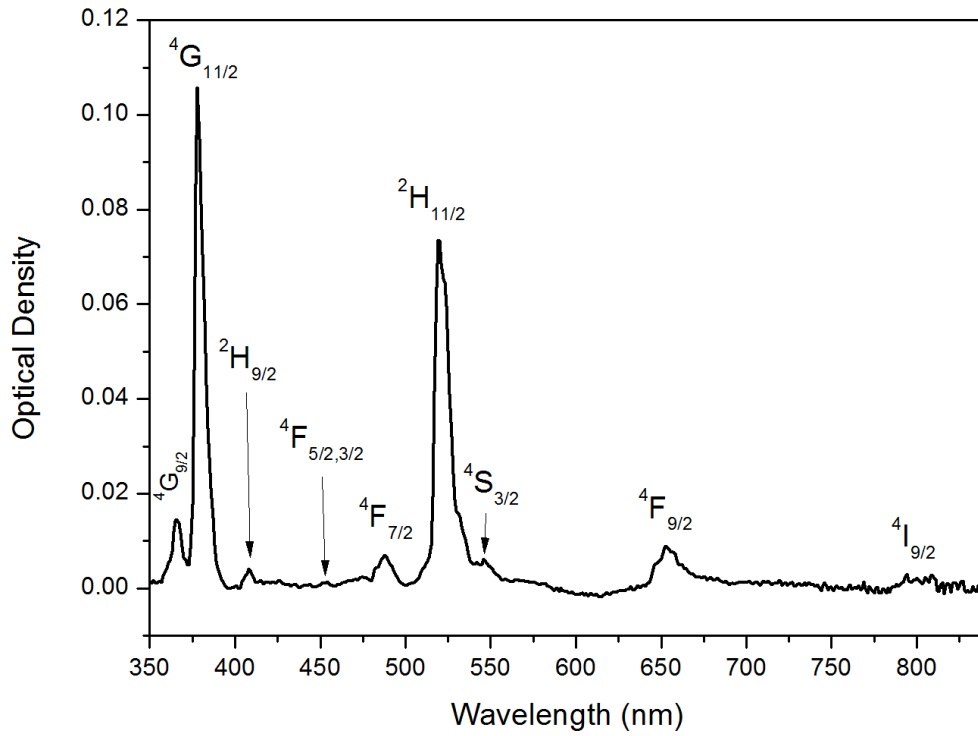


Figura 4-29. Espectro de absorción de la muestra LLNG:Er ( $x=0.05$ ) en la franja visible.

A partir del espectro de absorción y el índice de refracción calculado anteriormente, se calcularon las intensidades de línea relativas ( $S_{rel}^{ed}$ ) y se obtuvieron los parámetros de JO relativos ( $\omega_k$ ) a partir de un algoritmo de mínimos cuadrados para minimizar las diferencias con los valores teóricos. Para evaluar los valores teóricos de la intensidad de línea, los elementos reducidos de matriz  $\langle \alpha, J || U^{(k)} || \alpha', J' \rangle$ ,  $k = 2, 4, 6$ , and  $\langle \alpha, J || L + g_e S || \alpha', J' \rangle$  se obtuvieron a partir de los niveles iniciales y finales del  $\text{LaF}_3$  en la configuración del acoplamiento intermedio [81].

Una de las consideraciones del análisis modificado de JO es que la transición  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  es puramente radiativa, transición utilizada para calibrar los parámetros de JO relativos. Para poder aceptar dicha consideración, se realizó un espectro de luminiscencia Raman, en la Figura 4-30 para calcular el fonón de mayor energía del sistema, responsable de las pérdidas de energía no radiativas. Considerando un fonón  $\hbar\omega \approx 760 \text{ cm}^{-1}$  como el de mayor energía para el sistema LLNG, podemos afirmar que la transición  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  es puramente radiativa. Según la bibliografía, sistemas con energías de fonón inferiores a  $1050 \text{ cm}^{-1}$  pueden considerar esta transición como puramente radiativa [11]. La diferencia de energías entre estos dos niveles es del orden de  $6500 \text{ cm}^{-1}$  y se consideran 6 fonones como el límite superior en el cual la desexcitación no radiativa puede ocurrir [82]. En nuestro caso se necesitarían del orden de 8 fonones para la desexcitación no radiativa de este nivel.

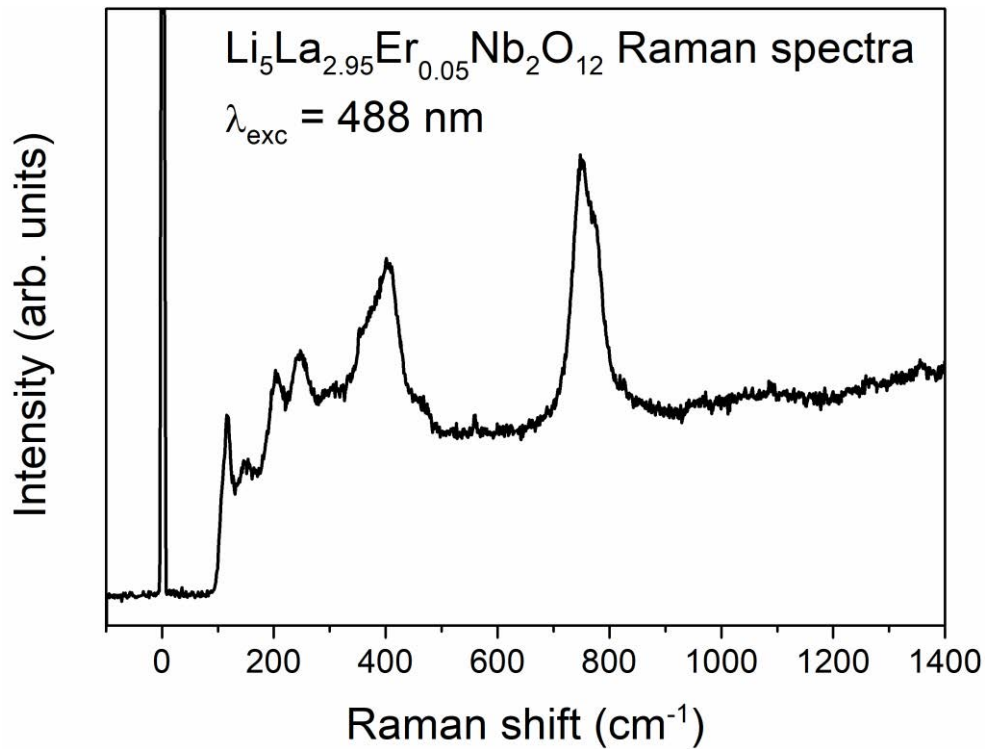


Figura 4-30. Espectro Raman obtenido para la muestra LLNG:Er ( $x=0.05$ ) usando una longitud de onda de excitación de 488 nm.

Con el valor de vida media del nivel  $^4I_{13/2}$  de 4.85 ms se obtuvo un valor del parámetro de calibración  $C_{JO} = 1.9 \times 10^{-15} \text{ esu}^2 \cdot \text{cm}^3$  y unos parámetros de JO  $\Omega_2 = 10.79 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 1.38 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  y  $\Omega_6 = 0.89 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . Los valores teóricos de fuerzas de oscilador y la desviación media cuadrática del ajuste (rms) se recogen en la Tabla 7 (Fit I). Las probabilidades

de emisión, branching ratios y vidas medias radiativas para las principales emisiones del  $\text{Er}^{3+}$ , se recogen en la Tabla 8.

Debido al ajuste de mínimos cuadrados ligeramente pobre obtenido, éste se intentó mejorar reduciendo el rms del ajuste lo mínimo posible. Esto se consiguió fijando un valor del índice de refracción constante de 2.003 estimado como valor medio en el rango espectral 0.3 – 1.3  $\mu\text{m}$ . Este valor se encuentra muy próximo a aquellos reportados para el germanato de plomo-niobio ( $n = 1.998$ ) [83] y otros granates de niobio como el CLNGG ( $n = 2.01$ ) [84]. La mejora del ajuste puede deberse a la realización de las medidas de absorción con el pellet de KBr, el cual compensa la dispersión del LLNG con la dispersión propia del KBr. Con este índice de refracción constante se obtuvo un valor del parámetro de calibración  $C_{\text{JO}} = 1.26 \times 10^{-15} \text{esu}^2 \cdot \text{cm}^3$  y unos parámetros de JO  $\Omega_2 = 7.67 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 0.84 \times 10^{-20} \text{cm}^2$  y  $\Omega_6 = 0.60 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ . Los valores teóricos de fuerzas de oscilador y la desviación media cuadrática del ajuste (rms) se recogen en la Tabla 7 (Fit II) Las probabilidades de emisión, branching ratios y vidas medias radiativas para las principales emisiones del  $\text{Er}^{3+}$ , se recogen en la Tabla 9. En la Figura 4-31 se pueden observar las intensidades de línea experimental y relativa para cada uno de los dos ajustes, y la mejora obtenida al eliminar la dispersión en el índice de refracción.

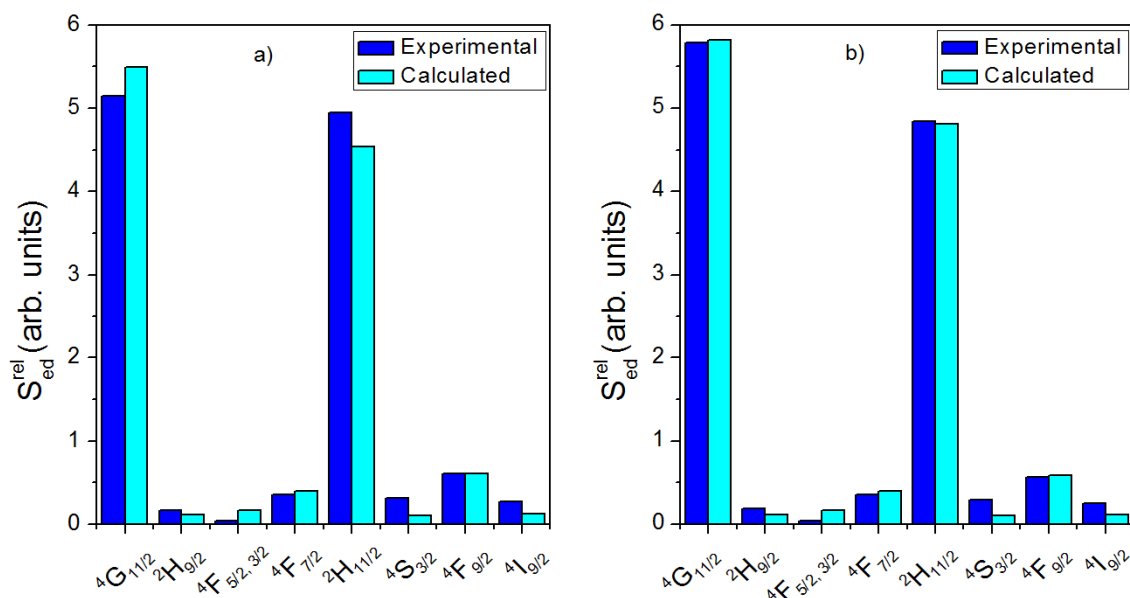


Figura 4-31. Valores relativos de la intensidad de línea experimental y calculada obtenidos para a) un índice de refracción variable y b) un índice de refracción constante ( $n = 2.003$ )

Se puede observar un aumento de los valores de  $\Omega_2$  del 40% al introducir la dispersión en el índice de refracción. Aun así, los valores de los parámetros obtenidos se encuentran en el rango de valores esperados para los iones Erblio y siguen la tendencia habitual  $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$ . En el marco de la teoría de Judd-Ofelt, aquellas transiciones dominadas por el parámetro  $\Omega_2$  se denominan hipersensitivas [55], y en el caso del ion  $\text{Er}^{3+}$  son  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}(2)_{11/2}$  and  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$ . El elevado valor del parámetro  $\Omega_2$  en comparación con  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$  solo indica que estas dos transiciones hipersensitivas son las que dominan el espectro de absorción. El valor de  $\Omega_2$  depende fuertemente del sistema en el que se encuentra inmerso el ion  $\text{Er}^{3+}$ . Jorgensen y Reisfeld [85] asociaron esta dependencia a efectos de covalencia en los enlaces de los lantánidos o a la presencia de cambios alrededor del ion emisor (desorden). Los valores  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$  no dependen tanto del material en el que se encuentra el ion emisor y están relacionados con las propiedades del bulk del material.

Para confirmar la validez de la teoría de JO modificada que se ha usado, se calculó la cantidad de polvo usada en el pellet de KBr con la teórica obtenida a través del valor del parámetro  $C_{JO}$  obtenido con el ajuste del índice de refracción constante. Este parámetro está relacionado con el espesor de la muestra y el número de centros activos mediante:

$$C_{JO} = \frac{3hc(2J+1)2.303}{8\pi^3 N_T} \frac{1}{d}$$

donde obtenemos un valor de  $N_T d = 3.04 \times 10^{17}$  (iones  $\text{Er}^{3+}/\text{cm}^2$ ).

El número de iones  $\text{Er}^{3+}$  en la celda unidad del granate con fórmula química  $\text{Li}_5\text{La}_{2.95}\text{Er}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  que contiene ( $Z = 8$ ) iones por celda unidad de volumen  $V_U = (12.7884)^3$  se puede calcular mediante [86]  $N_T = \frac{Z}{V_U} 0.05 = 1.91 \times 10^{20}$  (iones  $\text{Er}^{3+}/\text{cm}^3$ ). A partir de la densidad de rayos X del material, definida como  $\rho_X = \frac{M}{N_A} \frac{Z}{V_U}$  donde  $M/N_A$  es la masa molar dividida entre el número de Avogadro, podemos estimar una densidad nominal  $\frac{N_T}{\rho_X} = 0.05 \frac{N_A}{M} = 3.63 \times 10^{16}$  (iones  $\text{Er}^{3+}/\text{mg}$ ). Suponiendo que hemos medido 1 mg de polvo de LLNG ( $\sim 1\%$  de 80 mg) dentro del pellet cilíndrico de KBr de 6 mm de diámetro, obtenemos un valor de  $N_T d = 1.28 \times 10^{17}$  (iones  $\text{Er}^{3+}/\text{cm}^2$ ). Los valores de  $N_T d$  calculados por ambos métodos difieren en un

factor de 2.37. Este factor se puede considerar bajo comparándolo con otros valores encontrados en la literatura [87] y puede ser atribuido a la sobreestimación de la densidad de rayos X [88] y la falta de exactitud en el cálculo del índice de refracción. También se debe incluir en estas consideraciones la diferencia de caminos ópticos al utilizar pellets de KBr, debido a que en cierta manera estamos utilizando un espesor efectivo, en lugar del espesor de la muestra.

Tabla 7. Intensidades de línea experimentales y teóricas obtenidas para el ion  $\text{Er}^{3+}$  en  $\text{Li}_5\text{La}_{2.95}\text{Er}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ . Los parámetros de Judd-Ofelt y rms están dados en unidades de  $10^{-20} \text{ cm}^2$ .

Transition	Barycenter ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fit I		Fit II	
		$S_{\text{ed, exp}}$	$S_{\text{ed, th}}$	$S_{\text{ed, exp}}$	$S_{\text{ed, th}}$
			1.65		1.11
			0.666		0.460
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	12500	0.519	0.245	0.315	0.150
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	15314	1.15	1.16	0.714	0.733
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$	18315	0.588	0.2	0.377	0.134
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}(2)_{11/2}$	19268	9.42	8.63	6.11	6.07
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$	20492	0.681	0.762	0.45	0.5
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} +$	22075	0.074	0.198	0.050	0.133
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$			0.11		0.074
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{G}(1)_{9/2}$	24510	0.325	0.224	0.231	0.149
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2} +$	26455	10.1	10.4	7.53	7.34
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{9/2} +$			0.44		0.278
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{K}_{15/2}$			0.304		0.213
$\Omega_2$			10.79		7.67
$\Omega_4$			1.38		0.84
$\Omega_6$			0.89		0.6
rms			0.436		0.128

Tabla 8. Probabilidades de transición eléctrica ( $A_{ed}$ ) y magnética ( $A_{md}$ ), vidas medias radiativas ( $\tau_R$ ) y branching ratios ( $\beta_{ij}$ ) para el ajuste con un índice de refracción variable. Solo se muestran las transiciones con branching ratios  $> 1\%$ .

Transition	$A_{md} (s^{-1})$	$A_{ed} (s^{-1})$	$\tau_R (\mu s)$	$\beta_{ij} (%)$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	64	142	4849	100
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	0	263	3274	86
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	14	28		14
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	0	218	3574	78
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	0	58		21
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	0	1998	444	89
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	0	115		5
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	11	108		5
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	0	1613	434	70
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	0	571		25
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	0	46		2
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	0	74		3
$^2H(2)_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	0	26818	36	97
$^2H(2)_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	111	306		2
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	0	4548	170	77
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	0	749		13
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	0	330		6
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	21	198		4
$^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	0	2109	229	48
$^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	0	1715		39
$^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	0	176		4
$^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	0	199		5
$^4F_{5/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	0	155		4
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	0	1888	268	51
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	0	162		4
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	0	1196		32
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	0	425		11
$^2G(1)_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	0	2179	133	29
$^2G(1)_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	0	3967		53
$^2G(1)_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	63	955		14
$^2G(1)_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	1	140		2
$^2G(1)_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	72	49		2
$^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	0	114634	8	90
$^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	91	5940		5
$^4G_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	5	2371		2



Tabla 9. Probabilidades de transición eléctrica ( $A_{ed}$ ) y magnética ( $A_{md}$ ), vidas medias radiativas ( $\tau_R$ ) y branching ratios ( $\beta_{ij}$ ) para el ajuste con un índice de refracción constante ( $n = 2.003$ ). Solo se muestran las transiciones con branching ratios  $> 1\%$ .

Transition	$A_{md} (\text{s}^{-1})$	$A_{ed} (\text{s}^{-1})$	$\tau_R (\mu\text{s})$	$\beta_{ij}' (\%)$
$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	80	126	4850	100
$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	0	230	3651	84
$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	18	25		16
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	0	164	4558	74
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	0	52		24
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	3	1		2
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	0	1472	588	87
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	0	67		6
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	14	99		7
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	0	1174	570	67
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	0	477		27
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	0	40		2
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	0	63		4
$^2\text{H}(2)_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	0	19965	48	96
$^2\text{H}(2)_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	131	256		2
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	0	3030	245	74
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	0	546		13
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	0	264		6
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	26	171		5
$^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	0	1360	324	44
$^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	0	1279		41
$^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	0	133		4
$^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	0	170		6
$^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	0	130		4
$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	0	1199	373	45
$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	0	125		5
$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	0	969		36
$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	0	333		12
$^2\text{G}(1)_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	0	1253	185	23
$^2\text{G}(1)_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	0	2978		55
$^2\text{G}(1)_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	72	779		16
$^2\text{G}(1)_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	1	122		2
$^2\text{G}(1)_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	89	42		2
$^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	0	63591	14	90
$^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	94	4201		6
$^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	6	2105		3

Los niveles  $^2H(2)_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$  están en equilibrio térmico y presentan una vida media común. Esta vida media radiativa se puede calcular mediante [26]:

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{12A_{rad}^H \exp(\frac{\Delta E}{k_B T}) + 4A_{rad}^S}{12 \exp(\frac{\Delta E}{k_B T}) + 4}$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzman,  $T$  es la temperatura, 12 y 4 son las degeneraciones Stark de los niveles  $^2H(2)_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$ ,  $A_{rad}$  es la probabilidad radiativa y  $\Delta E$  representa la diferencia de energía entre ambos multipletes. A temperatura ambiente y considerando una diferencia de energías  $\Delta E \sim 755 \text{ cm}^{-1}$  en nuestro caso, obtenemos un valor de vida radiativa para la transición verde de 315  $\mu\text{s}$ .

En la Tabla 10 se presentan una colección de valores de los parámetros de Judd-Ofelt para sistemas dopados con  $\text{Er}^{3+}$ , con estructuras similares a la del LLNG.

Tabla 10. Valores de los parámetros de Judd-Ofelt para distintas matrices dopadas con  $\text{Er}^{3+}$ .

MATRIX	$\Omega_2(10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4(10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6(10^{-20} \text{ cm}^2)$	ref
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Crystal	0.19	1.68	0.62	[89]
29.06%	0.32	1.19	0.8	[90]
20.57%	0.4	0.65	0.75	
0.79%	1.43	1.64	1.28	
0.52%	1.07	1.61	1.14	
$\text{YAlO}_3$ Crystal	1.82	2.38	1.53	[91]
LuAG	0.46	1.06	0.72	[92]
$\text{YVO}_4$	9.42	1.90	1.69	[93]
YGG	0.63	0.49	0.63	[94]
$\text{LiNbO}_3$ Crystal	7.29	2.24	1.27	[95]
$\text{Y}_2\text{O}_3$ Crystal	4.59	1.21	0.48	[96]
YSGG	2.22	1.5	0.46	[97]
GGG	0.7	0.37	0.81	[98]
GSGG	0.35	2.35	3.23	[94]
CLNGG	5.58	1.21	0.9	[84]
CNGG	3.74	3.15	2.58	[99]

### Ley del Gap

Para verificar los cálculos obtenidos en el análisis de Judd-Ofelt, se analizó la probabilidad de desexcitación no radiativa ( $W_{\text{NR}}$ ), comparando los valores de vida media radiativa con los valores de vida media experimentales. A partir de estos valores se determinaron los parámetros  $C$  y  $\alpha$  de la ley del gap.

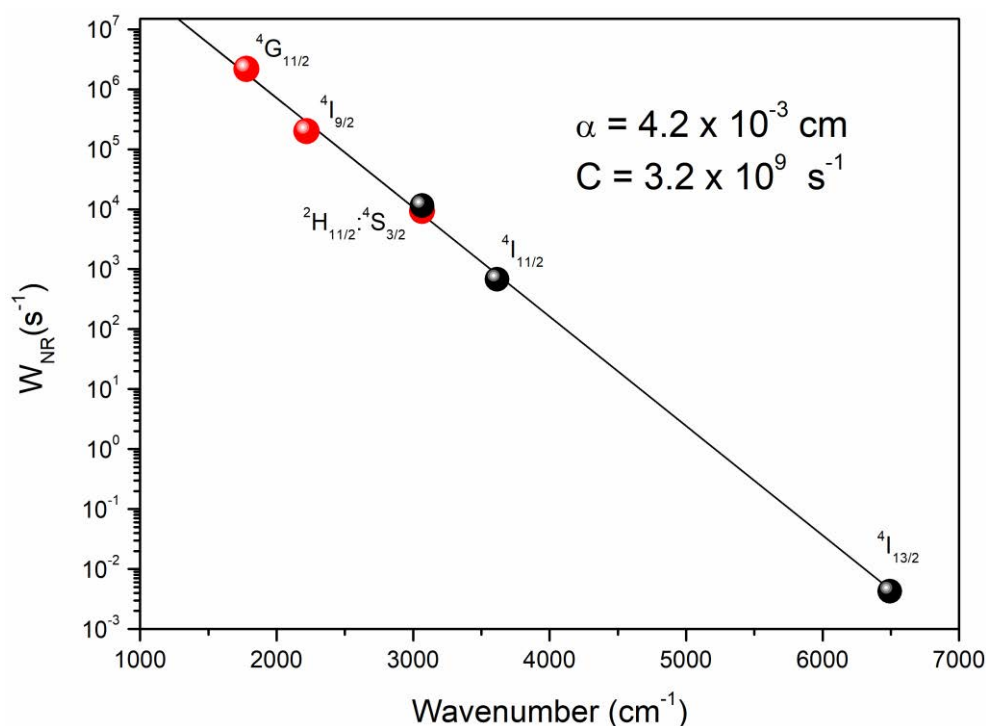


Figura 4-32. Probabilidades de desexcitación no radiativa frente al gap energético respecto al estado excitado inferior. En negro los puntos calculados para el LLNG: $\text{Er}^{3+}$ , los puntos rojos corresponden a valores calculados por O. Toma y S. Georgescu [84].

La Figura 4-32 muestra los valores de  $W_{\text{NR}}$  de los niveles  $4I_{13/2}$ ,  $4I_{11/2}$ ,  $2H_{11/2} : 4S_{3/2}$ ,  $4I_{9/2}$  y  $4G_{11/2}$ , frente a las diferencias de energía con el nivel inmediatamente inferior. Los puntos negros corresponden a los valores experimentales del LLNG: $\text{Er}^{3+}$  y los puntos rojos pertenecen al sistema CLNNG [84]. Se ha obtenido una buena aproximación lineal para la ley del gap, con valores de  $C = 3.2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  y  $\alpha = 4.2 \times 10^{-3} \text{ cm}$ , similares a aquellos obtenidos para el  $\text{Er}^{3+}$  en el sistema  $\text{YAlO}_3$  [100]. Los puntos rojos del sistema CLNNG: $\text{Er}^{3+}$  se ajustan perfectamente a la aproximación lineal de la ley del gap para nuestro sistema, lo que implica que ambos materiales tienen un comportamiento similar.

#### 4.4. Conclusiones

Se han preparado muestras con fórmula nominal  $\text{Li}_5\text{La}_{3-x}\text{Er}_x\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) mediante el método de reacción de estado sólido. Mediante el estudio combinado de XRD y SEM-EDS, se ha comprobado que se forma una solución sólida cúbica en el rango  $0 \leq x \leq 0.05$ . Para cantidades mayores de erbio, se produce la segregación de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Las muestras de baja concentración presentan una estructura de granate (grupo espacial *Ia-3d*) deducido mediante el análisis Rietveld de los patrones de difracción de rayos X, y el parámetro estructural de la celda unidad sufre una pequeña disminución, pero prácticamente insignificante.

La caracterización eléctrica muestra una ligera variación de la energía de activación, con un aumento máximo de 0.07 eV, junto con una reducción en el valor de la conductividad frente a la muestra sin dopar. Debido a que la incorporación del erbio dentro de la estructura es muy baja, podemos asumir que la presencia de los iones  $\text{Er}^{3+}$  tiene muy poca influencia en la conductividad de las muestras. Por lo tanto, la disminución observada en el valor de la conductividad puede estar mayoritariamente relacionada con la presencia de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  segregado en la muestra  $\text{Li}_5\text{La}_2\text{ErNb}_2\text{O}_{12}$ .

Los espectros de luminiscencia muestran fuertes emisiones en 980 nm, 1.54  $\mu\text{m}$  y una intensa emisión verde centrada en 525-550 nm, que domina el espectro de emisión visible. La emisión verde ha sido obtenida de manera muy eficiente bajo excitación UV con una lámpara de Hg-Xe ( $\lambda \sim 270$  nm) a través de la banda de transferencia de carga del complejo niobato  $[\text{NbO}_6]^{7-}$ , y también mediante procesos de upconversion, siendo la muestra  $\text{Li}_5\text{La}_{2.95}\text{Er}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  la que mejores propiedades luminiscentes posee. Con concentraciones de erbio mayores se produce una disminución de la intensidad de emisión independientemente de la longitud de onda de excitación usada, debido a fenómenos de transferencia de energía radiativa y a la presencia de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  segregado. Se ha conseguido una luminiscencia visible eficiente mediante mecanismos de UC excitando la muestra con un diodo laser de 980 nm, obteniendo una representación logarítmica de la emisión total frente a la potencia del diodo cuyos valores de pendiente son 0.988, 1.52 y 1.64 para las transiciones  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}:^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  y  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  respectivamente, lo que sugiere un proceso de absorción de tres fotones IR y la emisión de dos fotones, tanto para la emisión verde como para la roja

Mediante el análisis del decaimiento temporal de la muestra  $\text{Li}_5\text{La}_{2.95}\text{Er}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  bajo la excitación de un láser pulsado de  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  se han obtenido vidas medias experimentales de 4.85 ms, 1.05 ms para los multipletes  $^4\text{I}_{13/2}$  y  $^4\text{I}_{11/2}$ , respectivamente. La vida media de los multipletes  $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}$  presenta un comportamiento bi-exponencial debido al reducido tamaño de los cristales, con un valor medio de 68  $\mu\text{s}$ .

A través del espectro de absorción de la muestra  $\text{Li}_5\text{La}_{2.95}\text{Er}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  y considerando la vida media del multiplete  $^4\text{I}_{13/2}$  como puramente radiativa, se ha realizado un estudio teórico por medio del método de Judd-Ofelt, obteniendo unos parámetros  $\Omega_2 = 7.67 \times 10^{20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 0.84 \times 10^{20} \text{ cm}^2$  y  $\Omega_6 = 0.60 \times 10^{20} \text{ cm}^2$  en el caso más favorable con un índice de refracción constante de 2.003.

La comparación de las vidas medias experimentales frente a las radiativas obtenidas por medio del análisis Judd-Ofelt ha permitido establecer la ley del gap para este material, obteniendo unos valores de  $C = 3.2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  y  $\alpha = 4.2 \times 10^{-3} \text{ cm}$ , similares a los obtenidos para otros materiales.

Los resultados muestran una efectiva sustitución de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Er}^{3+}$  en la estructura con un efecto mínimo sobre las propiedades eléctricas del material, y abre la posibilidad de usar el erbio como sonda para analizar posibles cambios estructurales en el material en aplicaciones de almacenamiento de energía.



## Capítulo 5. Sistema $\text{La}_3\text{NbO}_7:\text{Er}^{3+}$

### 5.1. Introducción

Dentro de la familia de los materiales cerámicos que contienen lantano como un elemento estructural encontramos el  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ . Se trata de una estructura perteneciente a la fórmula general  $\text{Ln}_3\text{BO}_7$  ( $\text{B} = \text{Os}, \text{Re}, \text{Ru}, \text{Mo}, \text{Ir}, \text{Sb}, \text{Nb}$  o  $\text{Ta}$ ) que, recientemente, ha atraído el interés de la comunidad científica debido a sus interesantes propiedades dieléctricas [101], catalíticas [102] y magnéticas [103]. Por ejemplo el  $\text{La}_3\text{TaO}_7$  junto con el  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  se están estudiando como posibles electrolitos para células de combustible de estado sólido debido a su estabilidad química y buena conductividad protónica a alta temperatura [104], [105]. Dado que la presencia del lantano facilita la incorporación de otras tierras raras mediante mecanismos de intercambio, también existen estudios de estos materiales dopados con tierras raras, como el europio [106], [107], ampliamente utilizado como sonda estructural. El análisis de la incorporación del erbio y el estudio de sus interesantes propiedades ópticas es el objeto del trabajo presentado en este capítulo.

El compuesto  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  pertenece al grupo de estructuras conocidas como weberita, una superestructura relacionada con la fluorita ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ ) pero con una deficiencia aniónica. Respecto a la estructura de estos compuestos existe una fuerte controversia en la literatura debido a algunas reflexiones poco intensas, y difícilmente distinguibles del fondo, que son cruciales para la correcta identificación de la estructura cristalina. Su estructura cristalina fue reportada por primera vez por Rossell [108] en 1979 bajo el grupo espacial  $Cmcm$ . Podemos encontrar numerosos autores que confirman este grupo espacial [103], [106], [107], [109], [110], sin embargo otros autores han identificado el grupo espacial como  $Pmcn$  [111]–[113]. El cristal está construido sobre una base de octaedros de  $\text{NbO}_6$ , conectados por las esquinas formando una cadena en zigzag a lo largo del eje  $c$ , como podemos ver en la Figura 5-1. El resto de la estructura se forma por la incorporación de cadenas de  $\text{La}_3\text{O}_2$ . Los iones lantano se sitúan en las posiciones  $4a$  y  $8g$  (0,0,0), (x,y,1/4) rodeados por 8 y 7 átomos de oxígeno respectivamente (hemos notado La1 y La2 a estos iones en la Figura 5-1), y los iones  $\text{Nb}^{5+}$  se encuentran en la posición  $4b$  de la estructura (0,1/2,0). De igual manera que en la estructura de

fluorita, los oxígenos se encuentran acomodados en sitios tetraédricos fuertemente distorsionados.

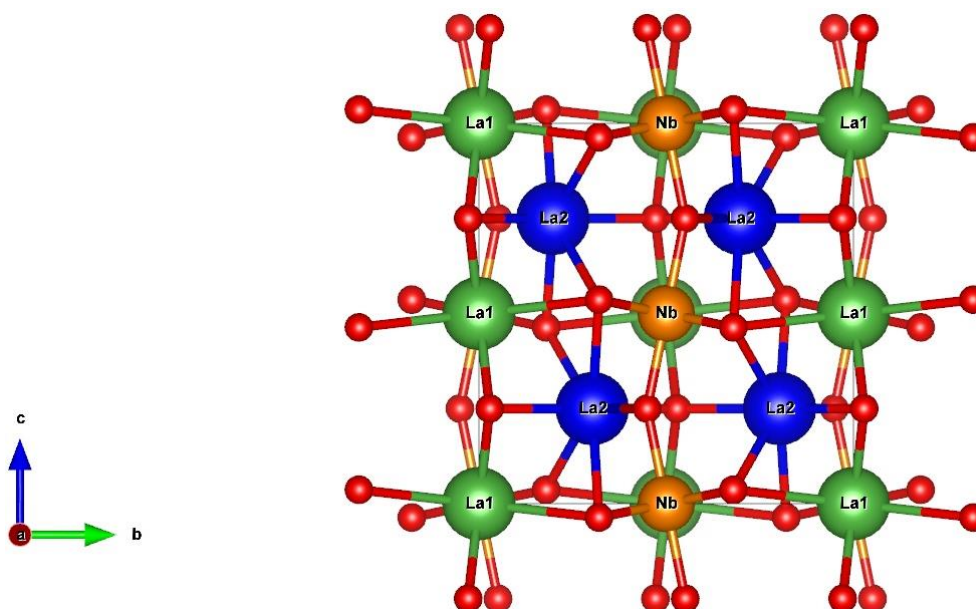


Figura 5-1. Estructura cristalina del  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ . Los iones La1 corresponde a la coordinación VIII y los La2 a la coordinación VII.

## 5.2. Preparación de muestras

Las muestras con fase  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  dopadas con  $\text{Er}^{3+}$  con fórmula química  $\text{La}_{3-x}\text{Er}_x\text{NbO}_7$  ( $x = 0.01, 0.05, 0.1$ ) se prepararon mediante reacción de estado sólido, bajo la supervisión y utilizando los recursos del departamento de ciencia e ingeniería de materiales, siguiendo la ruta propuesta por L. Dai et al [114]. Para ello se utilizaron los siguientes reactivos:  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99,99%, Sigma-Aldrich),  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (99,99%, Sigma-Aldrich) y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99,9%, Sigma-Aldrich). Antes de ser pesados, los reactivos  $\text{Er}_2\text{O}_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$  se calentaron en un horno durante 12h a 800 °C para descarboxarlos. Cantidades estequiométricas de los reactivos se molieron a mano en un mortero de ágata utilizando acetona como dispersante. Los polvos molidos se prensaron de forma uniaxial en un troquel de acero a una presión de 200 MPa para formar pastillas de 8 mm de diámetro y favorecer la reacción de los precursores, y posteriormente se introdujeron en el horno a 1200 °C durante 10 h. La síntesis se realizó calentando a 2 °C/min y enfriando a 5 °C/min. El esquema del proceso se muestra en la Figura 5-2.



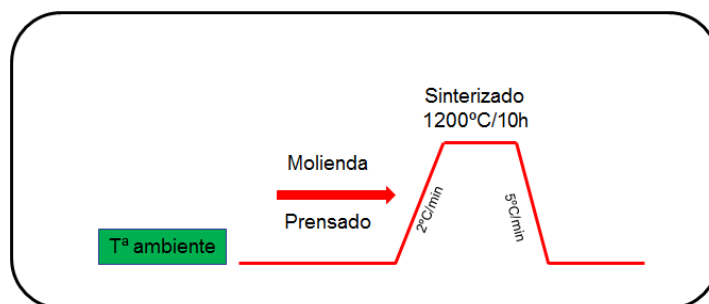


Figura 5-2. Esquema de la ruta cerámica seguida para obtener  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ .

### 5.3. Resultados

#### 5.3.1. Caracterización microestructural

La Figura 5-3 muestra los patrones de difracción de las muestras preparadas  $\text{La}_{3-x}\text{Er}_x\text{NbO}_7$  ( $x = 0.01, 0.05$  y  $0.1$ ) en el rango  $2\theta$  de  $10-70^\circ$  con un paso de  $0.05^\circ$  y un tiempo de medida en cada paso de 2.5 s. En nuestro caso, los picos de difracción más intensos se indexaron correctamente con la fase ortorrómbica de la estructura tipo Weberita basada en el grupo espacial  $Cmcm$  (número 63) de la ficha JCPDS 01-071-1345, una de las dos posibles estructuras mencionadas anteriormente. Se observa para las tres muestras un ligero desplazamiento de los principales picos de difracción hacia ángulos menores. Considerando los radios iónicos del erbio y lantano en ambas coordinaciones posibles en este material ( $R^{\text{VII}}(\text{La}^{3+}) = 1.1 \text{ \AA}$ ,  $R^{\text{VIII}}(\text{La}^{3+}) = 1.16 \text{ \AA}$ ,  $R^{\text{VII}}(\text{Er}^{3+}) = 0.945 \text{ \AA}$ ,  $R^{\text{VIII}}(\text{Er}^{3+}) = 1.004 \text{ \AA}$ ), se espera que el  $\text{Er}^{3+}$  entre en la estructura ocupando ambas posiciones del  $\text{La}^{3+}$ . También se observaron picos de difracción adicionales, no asociables con la fase tipo Weberita, marcados en la Figura 5-3 como “\*” y “+”. La fase secundaria “\*” se identificó como  $\text{LaNbO}_4$ , cuyos picos principales se indexaron correctamente con la ficha JCPDS 01-071-1405. La cantidad de fase secundaria presente en esta estructura es reducida ( $<10\%$ ). Los picos adicionales marcados en la figura como “+”, se pueden asociar con el óxido de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), uno de los precursores utilizados que no ha reaccionado del todo. A pesar de que estos dos compuestos deberían haber reaccionado entre ellos a  $1200^\circ\text{C}$  durante 10h para formar  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  (siguiendo la reacción  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{LaNbO}_4 \rightarrow \text{La}_3\text{NbO}_7$ ), la diferencia de radios iónicos entre el  $\text{Er}^{3+}$  y el  $\text{La}^{3+}$  parece dificultar esta reacción secundaria y ser responsable de las fases segregadas. Se han intentado varias modificaciones de la ruta de síntesis del material, pero no se ha conseguido reducir la formación de esta fase secundaria. Los resultados que se presentan aquí corresponden al mejor resultado obtenido de entre las síntesis realizadas.

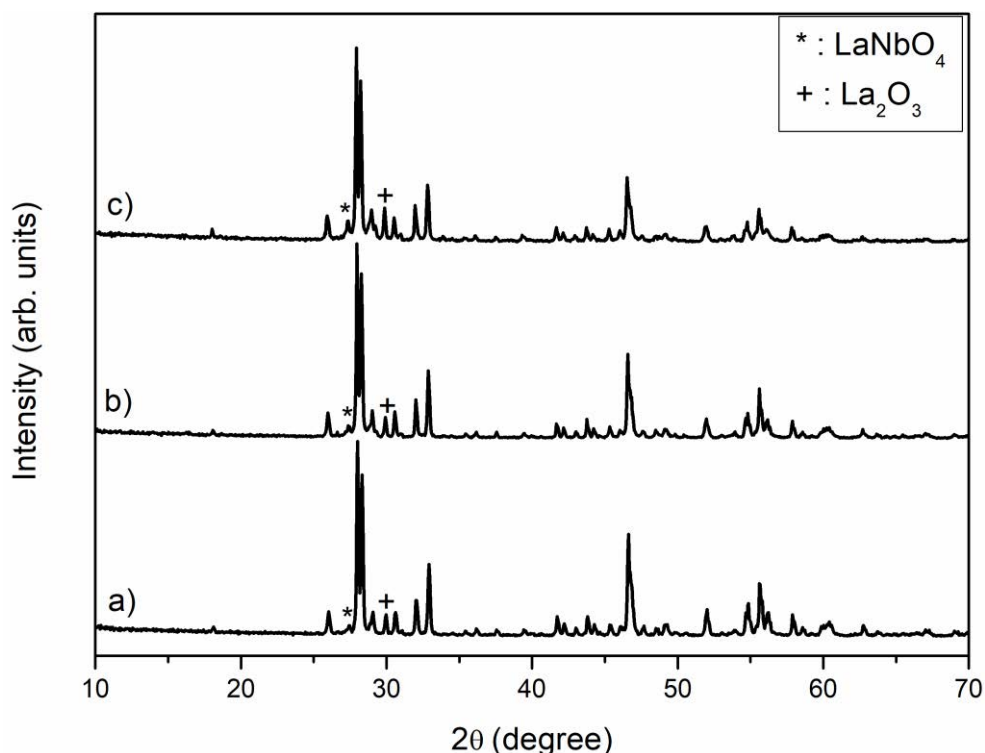


Figura 5-3. Patrones de difracción de rayos X a partir de muestras en polvo de  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  a)  $x = 0.01$ , b)  $x = 0.05$  y c)  $x = 0.1$ . Los picos marcados con “+” corresponden al  $\text{La}_2\text{O}_3$  y los marcados con “\*” corresponden al  $\text{LaNbO}_4$ .

Se realizó un análisis Rietveld en la colección de muestras mediante el programa Fullprof. Se consiguió el refinamiento correcto de los patrones de difracción de la colección de muestras sinterizadas utilizando la fase ortorrómbica  $Cmcm$  [107], [110], en la cual el erbio sustituye al lantano, en cualquiera de los dos centros (La1 y La2), con distribución aleatoria. De forma complementaria se realizó un análisis Rietveld utilizando la estructura cristalina  $Pmcn$ , pero obteniendo un peor ajuste que con la fase  $Cmcm$ . Este hecho parece estar relacionado con la incorporación de erbio en la estructura, con menor radio iónico que el lantano. De hecho, estudios previos basados en experimentos de difracción de neutrones [112], indican que este tipo de compuestos con tierras raras con radios iónicos pequeños se ajustan mejor con la fase  $Cmcm$  que los compuestos con tierras raras de radios iónicos mayores. Los parámetros estructurales deducidos mediante el refinamiento, el porcentaje de cada fase y la bondad del ajuste obtenido se encuentran recogidos en la Tabla 11. En la Figura 5-4 se muestra un ejemplo del buen refinamiento obtenido. Los parámetros de ocupación y factor térmico isotrópico, se ajustaron mediante datos obtenidos en la bibliografía [115]. En cuanto a la incorporación del erbio en la estructura  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ , debemos reseñar que se observa la esperada

reducción del parámetro de red asociado al incremento en la concentración de erbio (de menor radio iónico que el lantano) incorporado a la estructura, junto con un aumento de la cantidad de fases secundarias a lo largo de la serie de muestras. Es preciso remarcar que no se puede descartar la posibilidad de que el  $\text{Er}^{3+}$  también se haya incorporado como impureza en la estructura secundaria  $\text{LaNbO}_4$  en sustitución del  $\text{La}^{3+}$ .

Aplicando de nuevo la fórmula de Scherrer sobre los principales picos de difracción correspondientes a la fase principal, se ha calculado el tamaño del dominio cristalino, obteniendo un valor  $d = 57 \pm 40$  nm. Aunque se ha obtenido un error bastante elevado, podemos asegurar que el tamaño del dominio cristalino es submicrométrico.

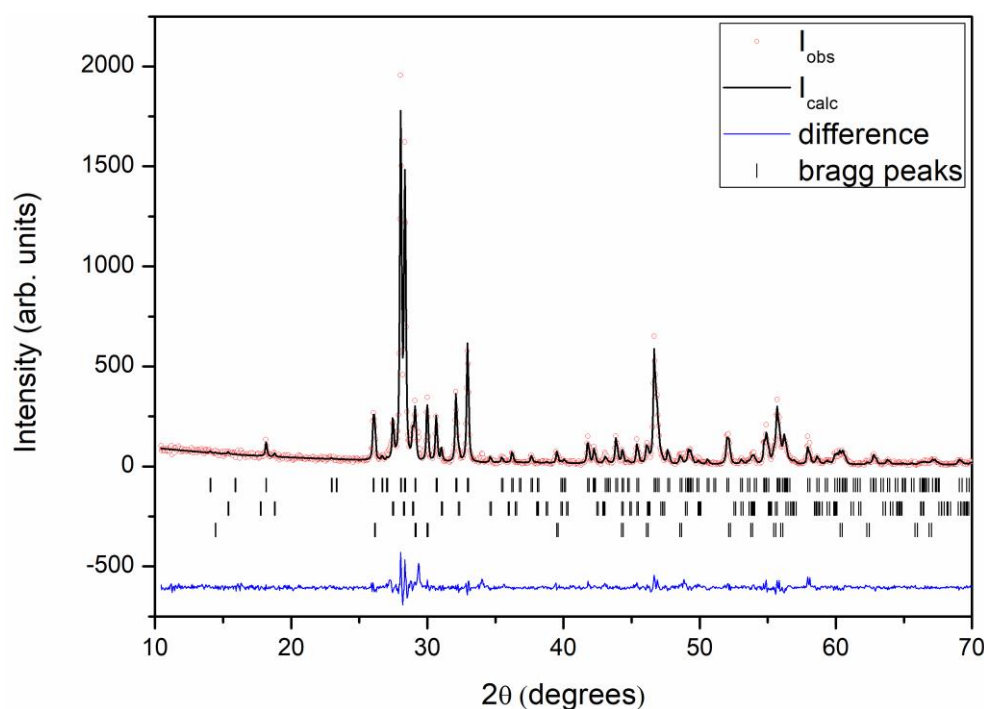


Figura 5-4. Refinamiento Rietveld del patrón de difracción de rayos X perteneciente a la muestra  $\text{La}_{2.95}\text{Er}_{0.05}\text{NbO}_7$ . La línea negra corresponde al ajuste obtenido entre los valores calculados y los valores experimentales (círculos). El valor residual del ajuste se muestra debajo en azul. Las líneas verticales corresponden a las posiciones de Bragg del  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{LaNbO}_4$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$  (de arriba a abajo).

Tabla 11. Resultados del refinamiento estructural de  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  ( $0 < x \leq 0.1$ ) obtenidos a partir de los patrones de difracción de rayos X.

<b>x</b>	<b>0.00 [110]</b>	<b>0.01</b>	<b>0.05</b>	<b>0.1</b>
<b>Cell parameters (celda unidad)</b>				
<b>a (Å)</b>	11.167(1)	11.154(4)	11.152(8)	11.148(3)
<b>b (Å)</b>	7.629(1)	7.628(0)	7.629(2)	7.627(1)
<b>c (Å)</b>	7.753(1)	7.747(3)	7.747(4)	7.745(2)
<b>Half-width parameters (factores de forma)</b>				
<b>u</b>		0.089(4)	0.136(1)	0.189(6)
<b>v</b>		-0.074(3)	-0.091(9)	-0.098(5)
<b>w</b>		0.030(7)	0.028(0)	0.024(3)
<b>Reliability factors (factores de bondad del ajuste)</b>				
<b>R<sub>Bragg</sub></b>		14.7	9.9	5.8
<b>R<sub>F</sub></b>		9.9	7.9	5.5
<b>R<sub>p</sub></b>		15.1	12.7	11.6
<b>R<sub>wp</sub></b>		18.9	17.2	17.0
<b>R<sub>exp</sub></b>		12.0	11.6	12.2
<b><math>\chi^2</math></b>		2.5	2.2	1.9
<b>Phase percentage (porcentaje de fases)</b>				
<b>La<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub></b>		93.2%	91.9%	86.4%
<b>LaNbO<sub>4</sub></b>		4.3%	5.6%	9.6%
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>		2.5%	2.5%	4%

### 5.3.2. Análisis morfológico

La microestructura y la composición de las muestras preparadas se estudiaron mediante SEM y EDS. Se utilizó una combinación de detectores de electrones BSE y de rayos X EDS para analizar la homogeneidad y para identificar posibles fases secundarias. En la Figura 5-5 se muestra una imagen de la superficie de la muestra  $\text{La}_{2.99}\text{Er}_{0.01}\text{NbO}_7$  ( $x=0.01$ ). Se observa una muestra con poca porosidad, buena cohesión entre los granos, de forma alargada y de pequeño tamaño, del orden de  $1\mu\text{m}$ .

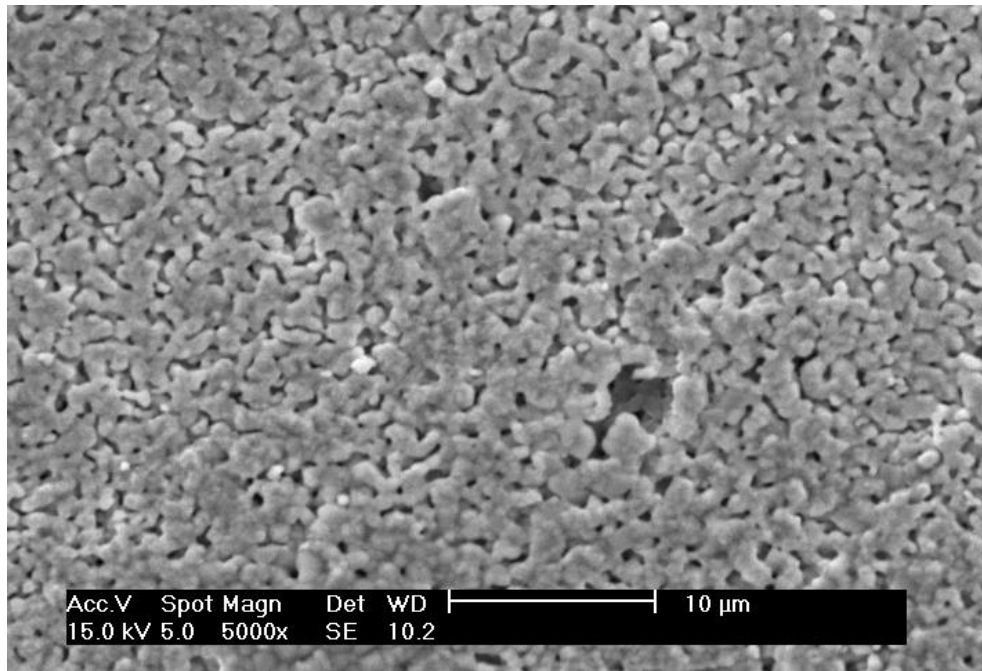


Figura 5-5. Imagen SEM correspondiente a la muestra  $\text{La}_{2.99}\text{Er}_{0.01}\text{NbO}_7$ .

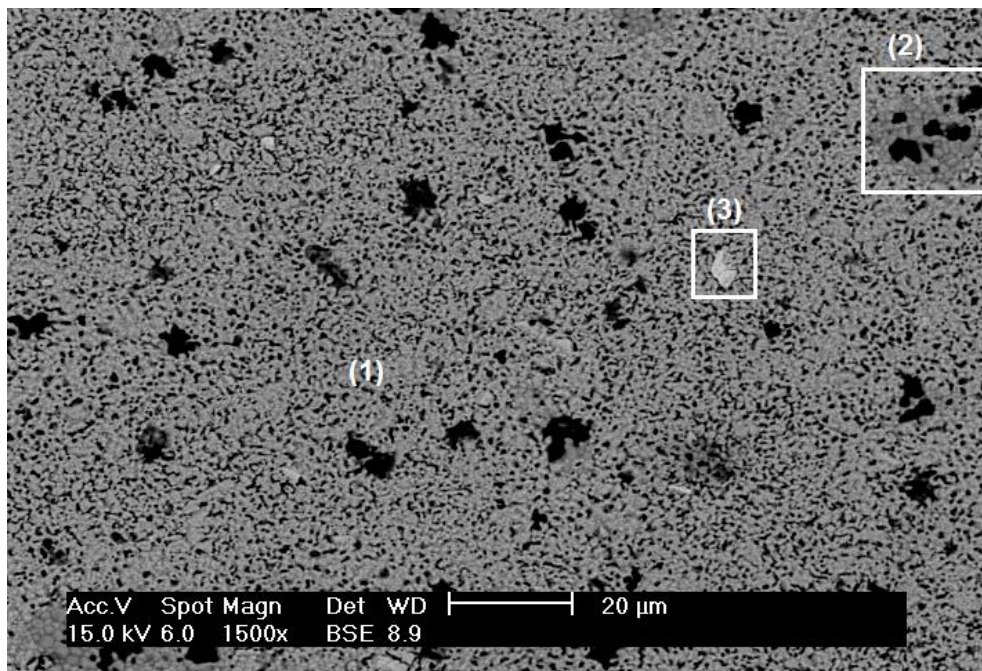


Figura 5-6. Imagen BSE de la muestra  $x=0.01$  donde podemos apreciar las tres fases presentes en la muestra:

(1)  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ , (2)  $\text{LaNbO}_4$  y (3)  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

En las imágenes obtenidas mediante electrones retrodispersados, podemos apreciar claramente las 3 fases presentes en las muestras. La fase mayoritaria es la que aparece con un color gris claro, asociada con la fase  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ , marcado como (1) en la Figura 5-6. Las zonas grises más oscuras (2) corresponden a la fase  $\text{LaNbO}_4$ , donde se puede observar también un tamaño de grano algo mayor. Por último, en la Figura 5-6, también se puede apreciar la presencia de unos pequeños granos blanquecinos (3), en los cuales, mediante un análisis composicional, se observó la ausencia de niobio, por lo que fueron asignados al compuesto  $\text{La}_2\text{O}_3$  utilizado como precursor, y que no llegó a reaccionar por completo durante la síntesis.

Mediante un análisis composicional de las regiones 1 y 2, se confirmó la identificación de las fases, tal y como se aprecia en la Tabla 12 y Figura 5-7. En el caso de la fase mayoritaria (1), se detectó una mayor proporción de lantano frente al niobio, con una relación de porcentajes atómicos ( $\text{La}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ ) de 3, correspondiente a la estequiometría de la muestra  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ . En el caso de la fase secundaria (2), se detectó una mayor cantidad de niobio que en la fase mayoritaria, con una relación de porcentaje atómico ( $\text{La}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ ) cercana a 1, que coincide con la estequiometría de la fase  $\text{LaNbO}_4$ .

Tabla 12. Análisis composicional mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) de la muestra con  $x=0.01$  correspondiente al sistema  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ .

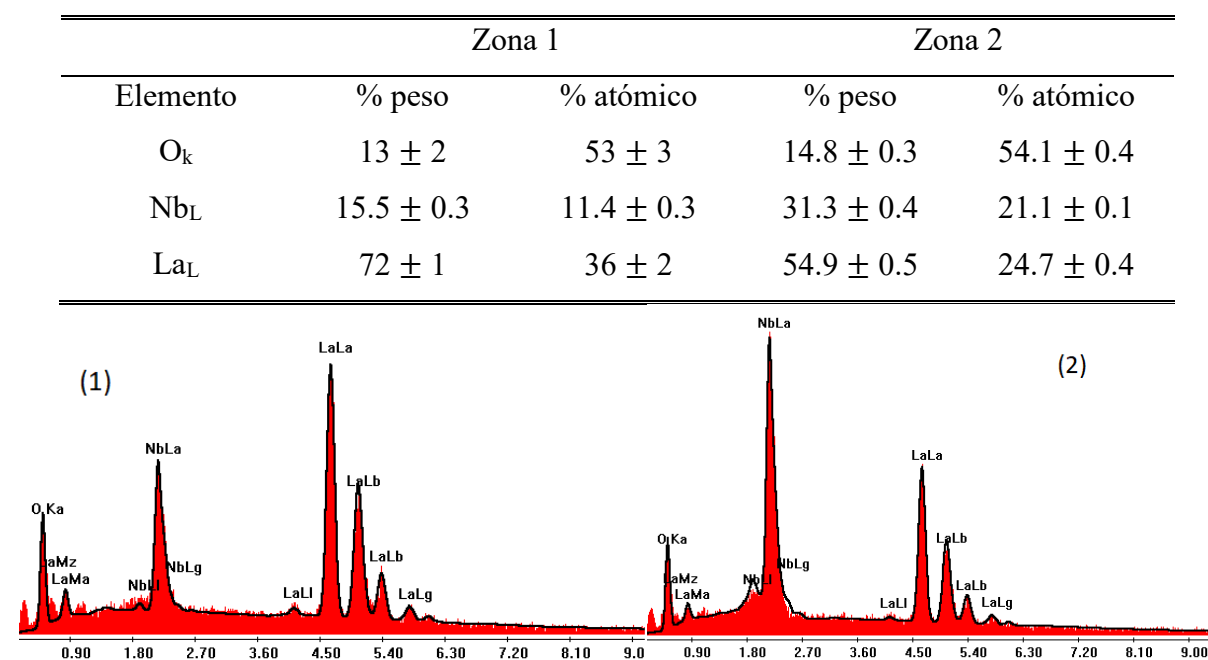


Figura 5-7. Análisis EDS de las zonas marcadas como (1) $\text{La}_3\text{NbO}_7$  y (2) $\text{LaNbO}_4$  en la figura 5-6.



## 5.3.3. Caracterización óptica

*Espectroscopia de absorción óptica*

Para la realización de las medidas de absorción óptica para este material se fabricó una pastilla con polvo del material molido y prensado para formar un disco lo más fino posible. También se probó con un pellet de KBr pero la resolución era mucho menor. En la Figura 5-8 se pueden apreciar las transiciones correspondientes al ion  $\text{Er}^{3+}$  dentro de la estructura  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ , desde el estado fundamental a los estados excitados marcados en la figura, para la muestra con  $x = 0.05$ , confirmando la incorporación del  $\text{Er}^{3+}$  dentro de la estructura. Por debajo de 370 nm no se pudo medir nada, lo cual podría ser indicativo de un borde de absorción alto, si bien debemos recordar que debido a la utilización de muestras en polvo compactado se obtuvieron espectros de absorción con una fuerte componente dispersiva que no permitió medir adecuadamente la posición del borde de absorción.

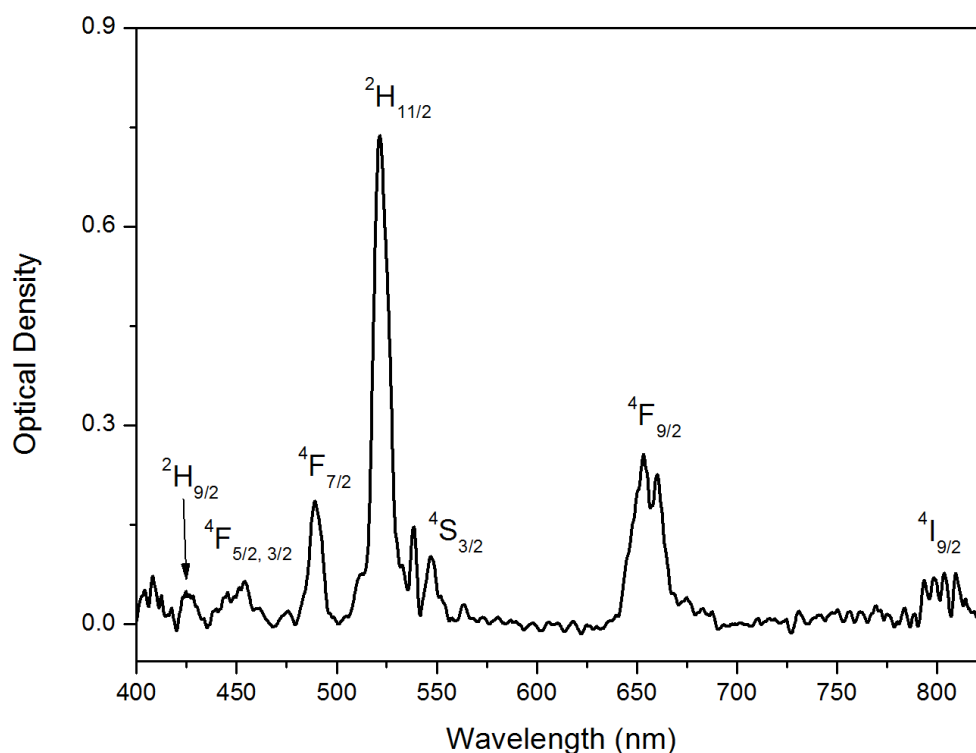


Figura 5-8. Espectro de absorción de la muestra  $\text{La}_{2.95}\text{Er}_{0.05}\text{NbO}_7$  en la franja visible del espectro.

Las figuras 5-9 y 5-10 muestran los espectros de fotoluminiscencia en el rango VIS e NIR bajo excitación continua con un diodo láser de 520 nm para las muestras  $\text{La}_{3-x}\text{Er}_x\text{NbO}_7$  ( $x = 0.01, 0.05, 0.1$ ). Se aprecian las bandas de luminiscencia características del  $\text{Er}^{+3}$  en la región NIR, centradas en 860 nm, 980 nm y 1.5  $\mu\text{m}$ , asociadas a las transiciones  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  y  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  respectivamente. En la región visible se aprecia la luminiscencia verde que domina el espectro de emisión, centrada en 550 nm y asociada a la transición  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , y una emisión roja más débil centrada en 660 nm. Se observa un aumento de la intensidad de emisión conforme aumenta el contenido en erbio en las muestras. También se pueden observar unos picos de emisión que aparecen a longitudes de onda ligeramente mayores que en las emisiones obtenidas en el granate, y que aparecen sistemáticamente en cada una de las bandas de emisión del espectro visible, centrados en 573 nm, 695 nm y 883 nm, y que parecen ser característicos de esta estructura. Todas las emisiones presentan una anchura espectral mayor de la esperada, con un claro aspecto de multilínea, lo que confirma la sustitución de  $\text{Er}^{3+}$  por  $\text{La}^{3+}$  en ambas posiciones de la estructura (CN 7 y CN 8). Centrando la atención ahora en la emisión de 860 nm, se observa un aumento de la intensidad de emisión para la muestra de mayor concentración de erbio ( $x=0.1$ ) mayor que para el resto de las emisiones con la misma concentración. Al tener una emisión tipo cascada, la población de los niveles emisores  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  y  $^4\text{I}_{13/2}$  proviene del decaimiento no radiativo desde los niveles superiores (ver Figura 5-11). Un aumento de la intensidad de emisión de la banda de 860 nm conlleva un aumento de la población del nivel  $^4\text{I}_{13/2}$ , pero no se observa un aumento similar de la intensidad de emisión de la banda de 1550 nm para la muestra  $x=0.1$ . Este efecto debe estar relacionado con la aparición de un nuevo canal para poblar el nivel  $^4\text{S}_{3/2}$ . Una posible explicación para poblar el nivel  $^4\text{S}_{3/2}$  requiere la relajación cruzada  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2} : ^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$  representada en la Figura 5-11. Esta explicación se basa en la premisa de que según la teoría de Judd-Ofelt, en muchos óxidos cerámicos estudiados, la vida media radiativa del nivel  $^4\text{I}_{9/2}$  es similar (no inferior al 60%) a la vida media radiativa del nivel  $^4\text{I}_{13/2}$  [92], [116]–[118]. Por lo tanto, con una concentración de erbio elevada ( $x=0.1$ ), los electrones viven en el nivel  $^4\text{I}_{9/2}$  el tiempo suficiente como para absorber un fotón de 1550 nm y repoblar el nivel  $^4\text{S}_{3/2}$ . Este hecho explica una alta intensidad de emisión de la banda de 860 nm sin un aumento similar de la banda de 1550 nm.



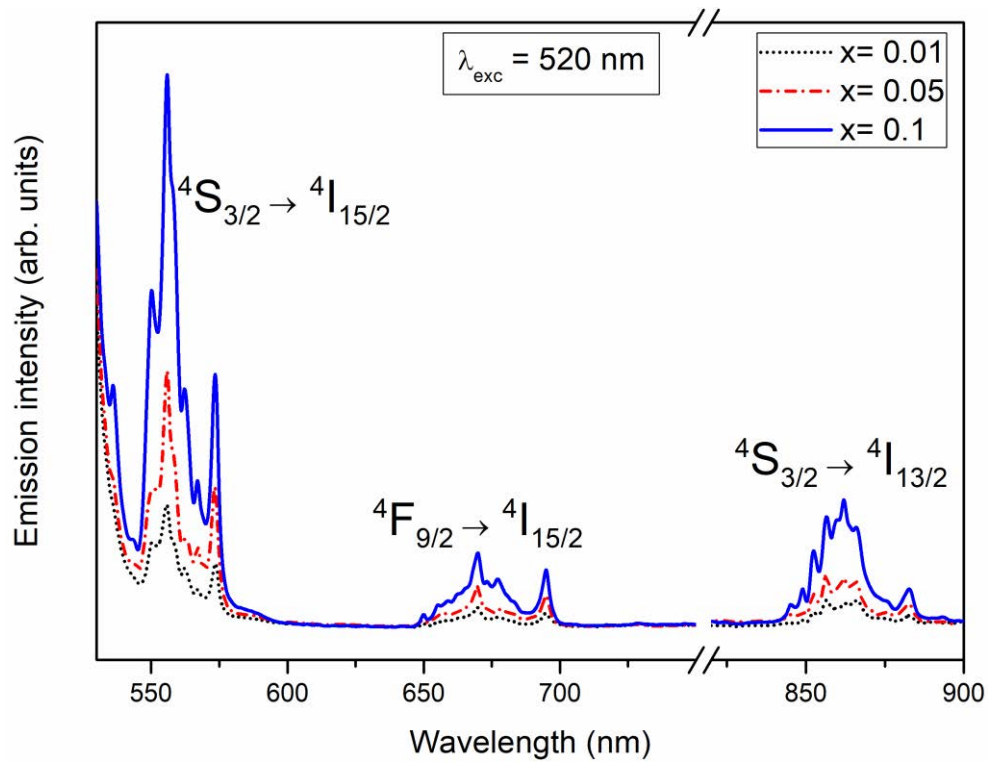


Figura 5-9. Espectro de fotoluminiscencia en la zona visible-NIR del espectro correspondiente al  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  ( $x = 0.01, 0.05$  y  $0.1$ ) excitando en  $520 \text{ nm}$ .

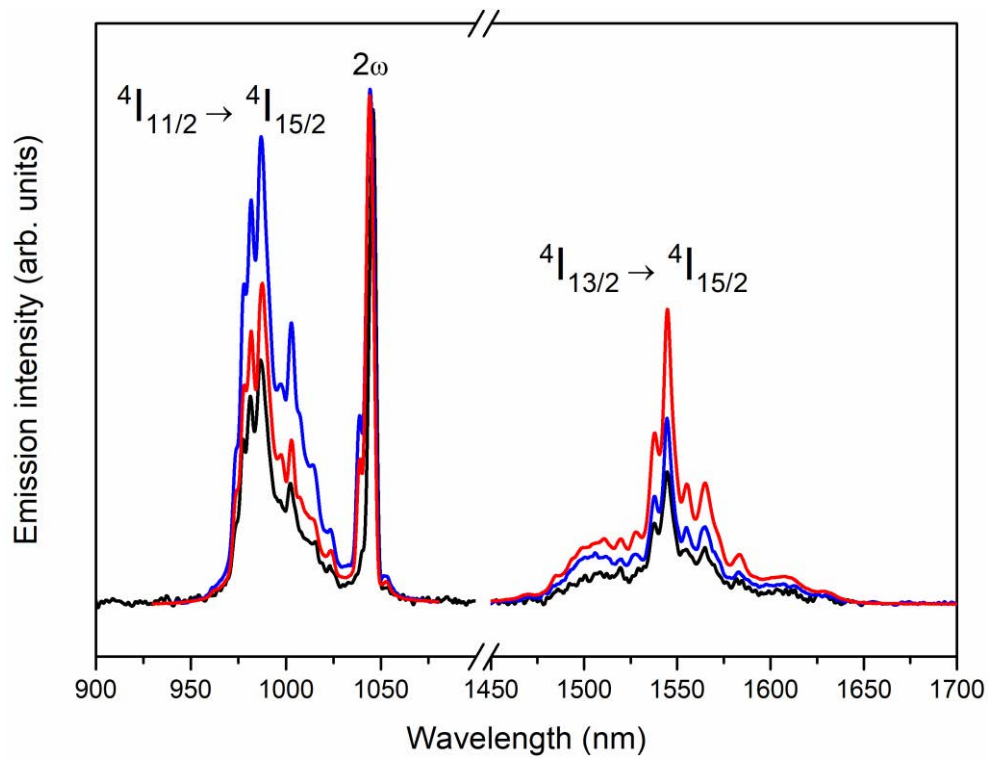


Figura 5-10. Espectro de fotoluminiscencia en la zona infrarroja del espectro correspondiente al  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  ( $x = 0.01, 0.05$  y  $0.1$ ) excitando en  $520 \text{ nm}$ .

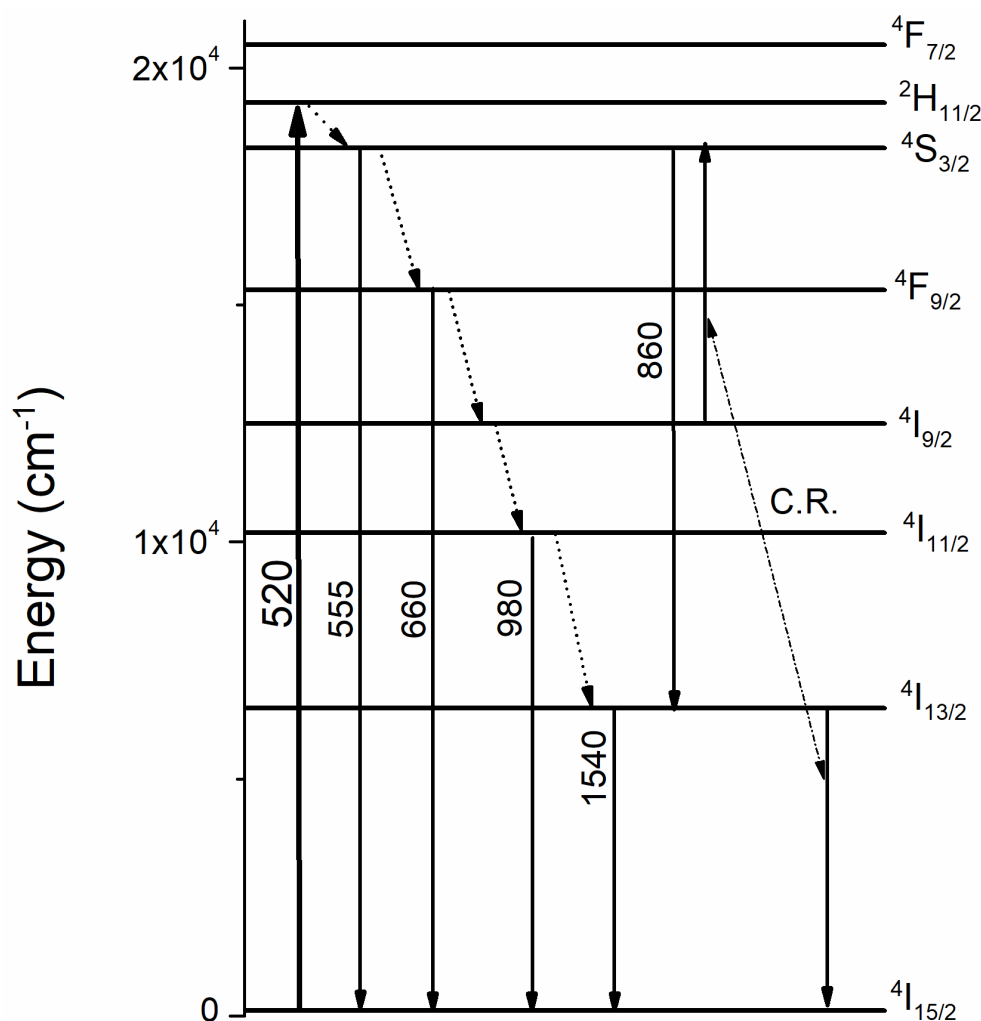


Figura 5-11. Esquema de niveles con los mecanismos de luminiscencia propuestos mediante excitación continua con diodo láser en 520 nm.

En la Figura 5-12 se recoge el espectro de luminiscencia en la franja visible mediante excitación con un diodo láser continuo y un láser pulsado en 488 nm. Para el diodo láser se puede observar una luminiscencia centrada en 530 nm muy poco intensa, que corresponde con la transición  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Este fenómeno, contrario a lo observado en el granate donde ambas bandas de emisión eran de similar intensidad, corresponde con lo esperado para una muestra a temperatura ambiente, donde la emisión del multiplete  ${}^4S_{3/2}$  es mucho más intenso que el  ${}^2H_{11/2}$ . El resto de las emisiones coinciden con las obtenidas mediante la excitación en 520 nm, tal y como se puede observar en el recuadro de la Figura 5-12. Al excitar las muestras con un láser pulsado (55 mJ/pulso) en 488 nm se puede apreciar un claro efecto térmico, observándose que la banda de emisión asociada a la transición  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ha disminuido considerablemente,

aumentando la intensidad de emisión asociada a la transición  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  debido a una inversión de población. Este fenómeno es debido a que la potencia equivalente en continua es de 1500 mW. La emisión centrada en 530 nm aumenta de intensidad considerablemente respecto a la emisión centrada en 550 nm, hecho que se repite en la zona infrarroja cercana (800-870 nm), donde se puede observar una emisión centrada en 800 nm correspondiente con la transición  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  que no se observaba con anterioridad. Este efecto térmico en las transiciones  $^2\text{H}_{11/2} : ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  puede dar lugar a la utilización de este material como sensor térmico [27], [119]–[121].

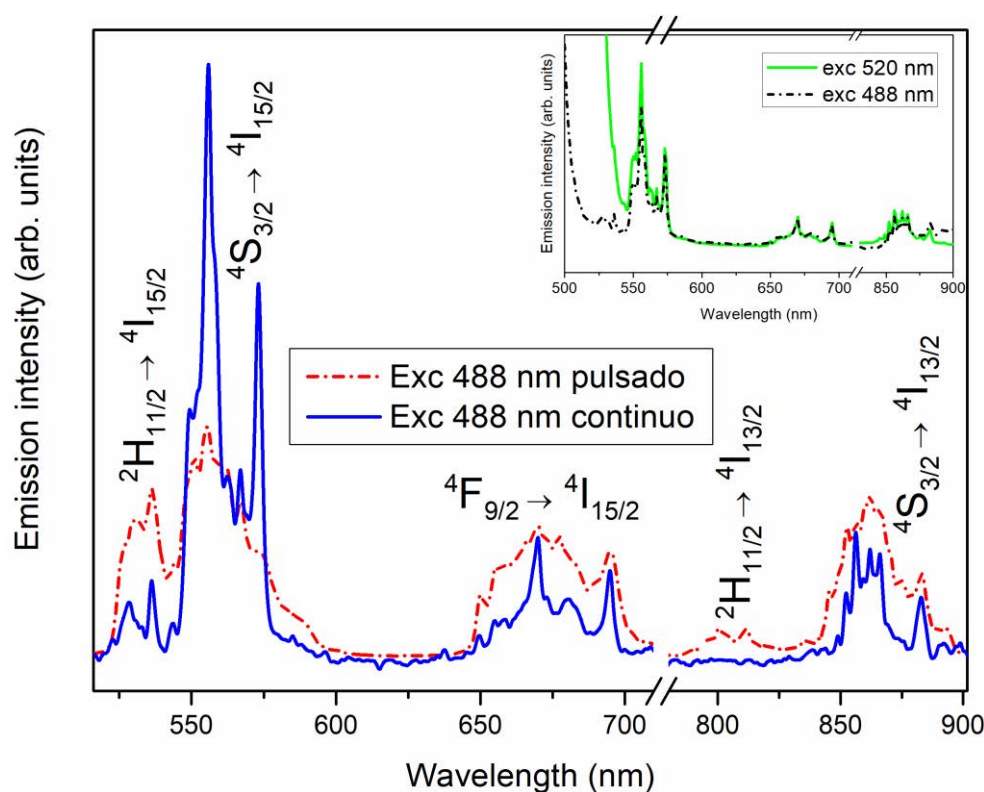


Figura 5-12. Espectro de fotoluminiscencia visible excitando en 488 nm con luz pulsada (línea punteada) y continua (línea sólida).

### Espectroscopía de excitación

La Figura 5-13 muestra el espectro de excitación obtenido para las 3 muestras monitorizando la emisión roja centrada en 660 nm. En esta figura se pueden observar algunas bandas de excitación estrechas a partir de 350 nm, correspondientes a las transiciones propias del  $\text{Er}^{3+}$  y que se han etiquetado como tales en la figura y que completan en cierta medida el

espectro de absorción de la Figura 5-8. Se observa además la presencia de dos bandas anchas de excitación en la zona ultravioleta del espectro. Varios autores han reportado estas bandas de excitación UV, centradas en 250 y 290 nm, a bandas de transferencia de carga (CTB) relacionadas con los grupos niobato  $[\text{NbO}_4]^{3-}$  y  $[\text{NbO}_6]^{7-}$  respectivamente [61], [63]–[65]. Ambas CTB presentan una fuerte dependencia con la concentración de erbio y sugiere que los iones  $\text{Er}^{3+}$  se incorporan en la estructura sustituyendo iones  $\text{La}^{3+}$  ocupando una posición próxima a un grupo  $[\text{NbO}_6]^{7-}$ , pero también que algunos iones  $\text{Er}^{3+}$  se incorporan cerca de un grupo  $[\text{NbO}_4]^{3-}$ , que puede asociarse con deficiencias de oxígeno esperables en los bordes de grano, fronteras intercristalinas y, por supuesto, con la fase secundaria  $\text{LaNbO}_4$  presente en las muestras.

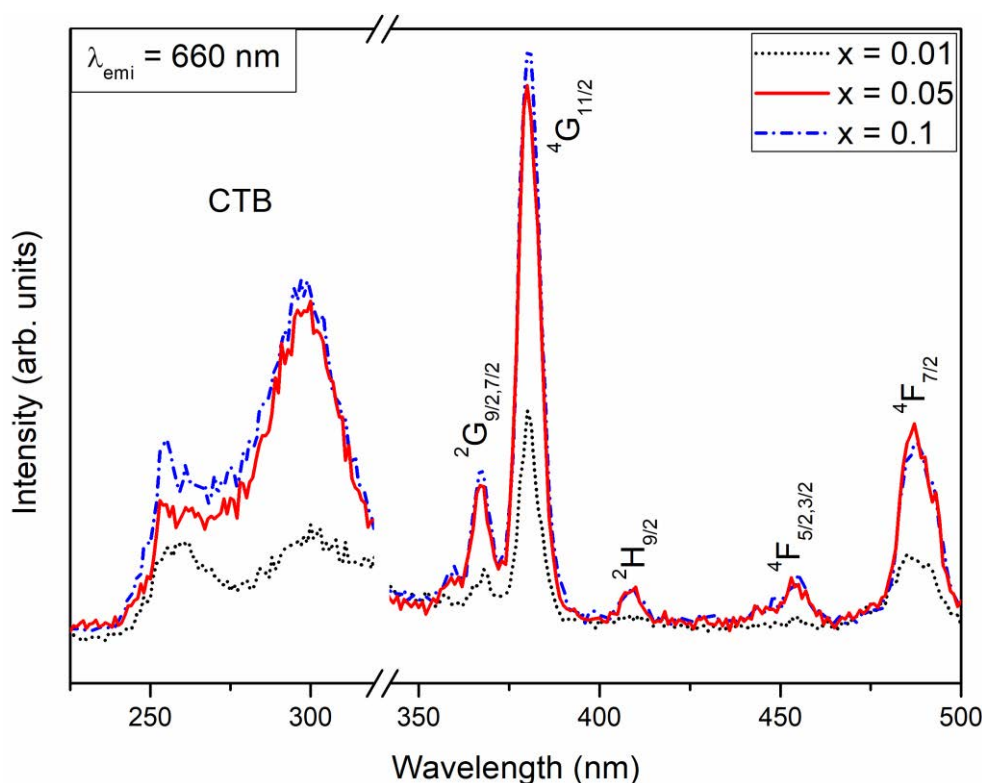


Figura 5-13. Espectro de excitación recogido en 660 nm en función de la concentración nominal de erbio en las muestras. Se utilizó una configuración de reflexión directa en la medida, por ello se omite la zona centrada en 330 nm para evitar la luz de excitación del segundo armónico.

En la Figura 5-14 se puede observar la luminiscencia normalizada excitando en ambas CTB. Al excitar la muestra con una longitud de onda de 250 nm, se obtiene una luminiscencia muy similar a la que se obtiene para el  $\text{Er}^{3+}$  en el sistema  $\text{LaNbO}_4$  [122], pero también similar a cualquier otra estructura, como granates, donde los iones  $\text{Er}^{3+}$  están rodeados por 8 oxígenos

[119], [123]. Sin embargo, al excitar la muestra con 290 nm se obtienen unas bandas de emisión anchas junto con una elevada intensidad de los picos característicos que aparecen en la zona de baja energía en cada una de las bandas de emisión (573 nm y 695 nm). Por lo tanto, esto debe estar relacionado con la incorporación de los iones  $\text{Er}^{3+}$  en la estructura  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  en dos sitios estructurales diferentes con coordinaciones distintas.

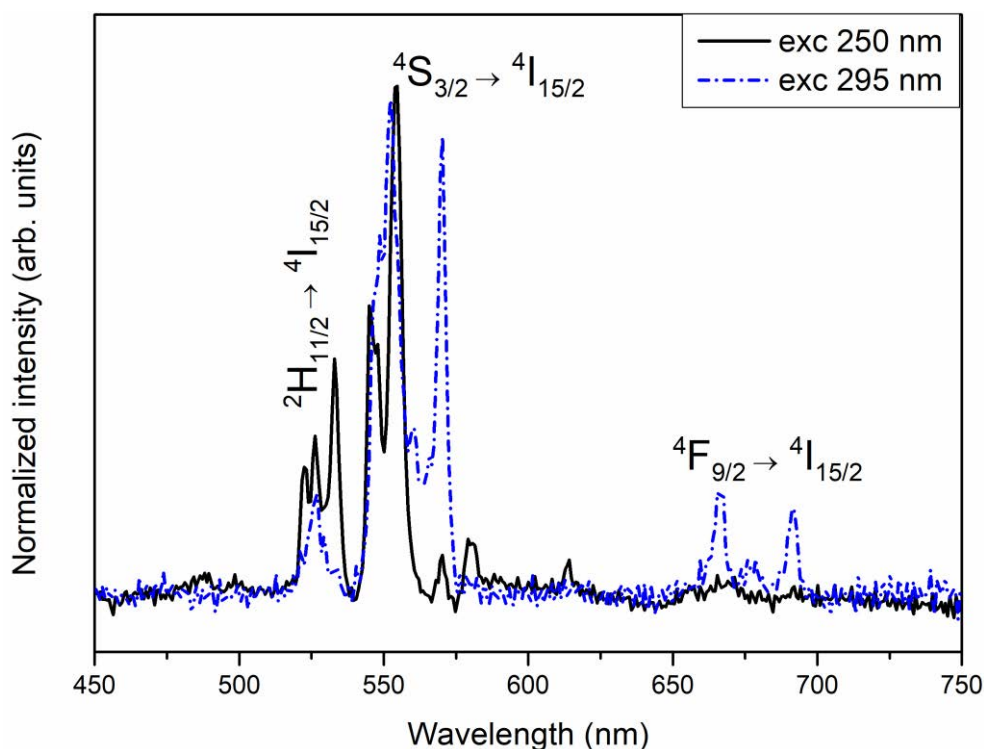


Figura 5-14. Espectros de fotoluminiscencia bajo excitación selectiva en las dos bandas de transferencia de carga centradas en 250 nm y 290 nm.

#### *Espectroscopía de luminiscencia no lineal (up-conversion)*

Se han obtenido espectros de emisión mediante UC en la muestra con  $x = 0.01$  mediante un diodo laser de 980 nm. Mediante la absorción de estados excitados (ESA) se puebla el nivel  $^4\text{F}_{7/2}$  y después de un decaimiento no radiativo rápido se pueblan los niveles inferiores  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$  y  $^4\text{I}_{13/2}$  desde donde se produce la relajación radiativa al estado fundamental. En las figuras 5-15 y 5-16 se muestran los espectros de emisión para las distintas potencias del diodo usadas en las zonas visible y NIR. Al comparar los espectros de emisión obtenidos en la zona visible del espectro mediante UC con los obtenidos mediante la excitación en 488nm, se observa una luminiscencia verde muy similar con ambas excitaciones mientras que la

intensidad de la luminiscencia roja, centrada en 660 nm y asociada a la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , ha aumentado considerablemente mediante UC, en comparación con la luminiscencia natural (o en “*down-conversion*”) mostrada en la Figura 5-12. En la región NIR se puede observar una fuerte emisión centrada en 1.5  $\mu\text{m}$  correspondiente a la transición  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ .

Con el fin de esclarecer los mecanismos de UC en esta muestra se analizó la dependencia de la intensidad de emisión en función de la potencia del diodo, excitando con una longitud de onda de 980 nm. Los resultados se muestran en la Figura 5-17. La pendiente obtenida para el nivel  ${}^4I_{13/2}$  es cercana a 1 ( $n = 0.80$ ), obteniéndose valores de  $n = 1.52$  para la emisión roja y 1.50 para la emisión verde. La población del nivel  ${}^4I_{13/2}$  proviene de la relajación multifonónica del nivel superior  ${}^4I_{11/2}$ , sin embargo, la reducción del valor de la pendiente respecto de su valor teórico de 1 sugiere que parte de la población de este multiplete se está perdiendo debido a otro proceso competitivo. La elevada eficiencia de la luminiscencia roja y a la disminución de la pendiente del multiplete  ${}^4I_{13/2}$  hace sospechar de la presencia de un canal adicional para poblar el multiplete  ${}^4I_{9/2}$  a través de la absorción de un foton IR de 980 nm desde el nivel  ${}^4I_{13/2}$  (marcado como (1) en la Figura 5-18). El valor de la pendiente de 1.5 de la emisión verde puede explicarse con un mecanismo de excitación mediante la absorción de 3 fotones, que dan lugar a la emisión de dos fotones, como se comentó en el capítulo anterior. Para el caso de la luminiscencia roja, uno de los canales de población también puede ser explicado mediante un proceso de absorción de 3 fotones que dan lugar a la emisión de 2 fotones de la manera siguiente: mediante la absorción de 2 fotones de 980 nm se puebla el nivel  ${}^4F_{7/2}$ , desde donde relaja hasta el nivel  ${}^4F_{9/2}$ . Esa energía es capturada por un tercer fotón de 980 nm para poblar el nivel  ${}^4F_{9/2}$  desde el estado fundamental (marcado como (2) en la Figura 5-18). En este caso, esperamos dos procesos simultáneos para la absorción roja, marcados como (1) y (2) en la Figura 5-18, donde tendríamos 5 fotones de excitación absorbidos, y la emisión de 3 fotones rojos. Por lo tanto, el valor que cabría esperar de la ley de la potencia sería 1.66, valor ligeramente más alto que 1.52 obtenido experimentalmente. Este hecho apunta hacia una pérdida de población por desexcitación no radiativa.

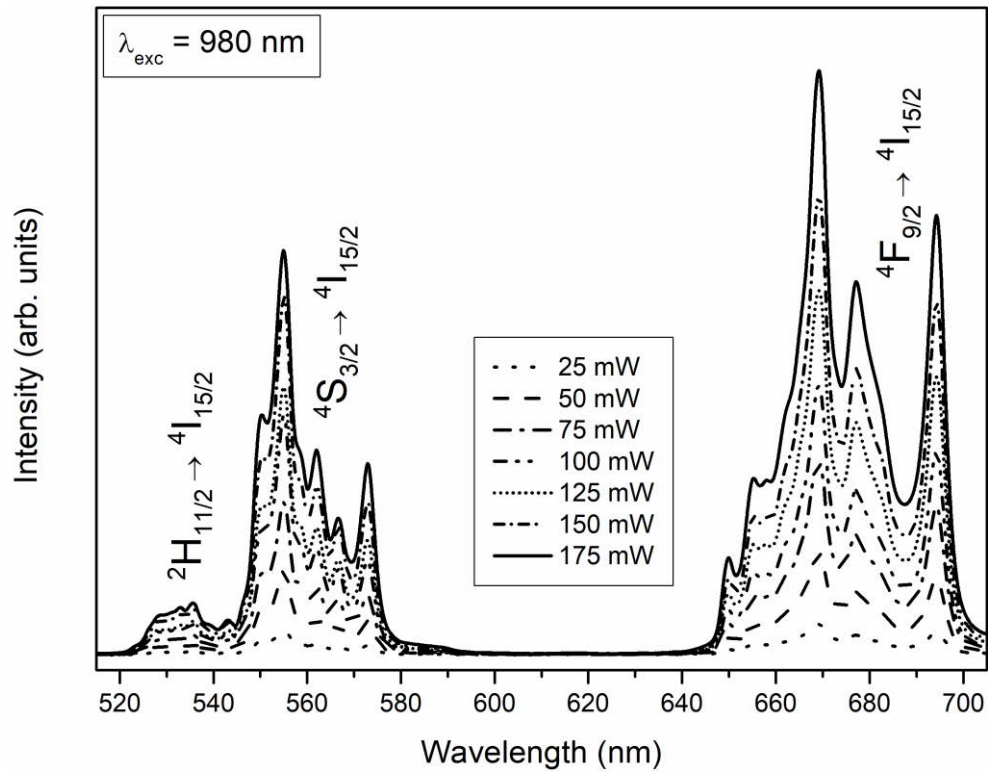


Figura 5-15 Espectro de fotoluminiscencia upconvertida en la franja visible de la muestra  $\text{La}_{2.99}\text{Er}_{0.01}\text{NbO}_7$  bajo excitación infrarroja con un diodo láser de 980 nm.

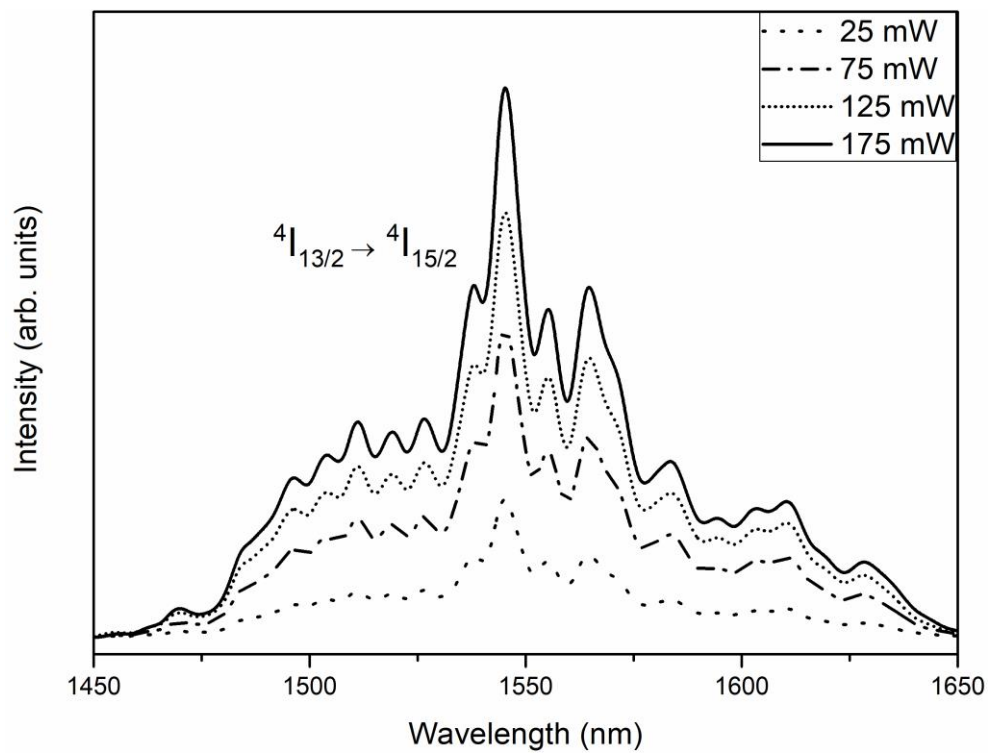


Figura 5-16. Espectro de fotoluminiscencia en la franja infrarroja de la muestra  $\text{La}_{2.99}\text{Er}_{0.01}\text{NbO}_7$  bajo excitación con un diodo láser de 980 nm.

Tanto la luminiscencia upconvertida verde, como el canal (2) para la emisión roja requieren población del multiplete  $^4I_{13/2}$  y son procesos competitivos. La elevada intensidad de emisión roja sugiere una mayor eficiencia del proceso para poblar el nivel  $^4F_{9/2}$  frente a la emisión verde, y el valor de la pendiente del multiplete  $^4I_{13/2}$  menor de 1 se debe a la pérdida de población hacia los fenómenos de UC verde y rojo. De todos modos, debemos ser conscientes de que los posibles efectos de saturación en la población de los niveles y la competencia entre los diferentes canales de población y relajación del sistema generalmente dan lugar a una disminución efectiva de las potencias obtenidas en este tipo de experimentos [124] que, solo a bajas potencias pueden ser relacionados con el número de fotones involucrados en el proceso.

Al realizar un estudio de la luminiscencia upconvertida frente a la concentración de erbio en las muestras no se observa ningún cambio significativo, por lo que la presencia del canal  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$  parece independiente de la concentración en el rango de concentraciones estudiado.

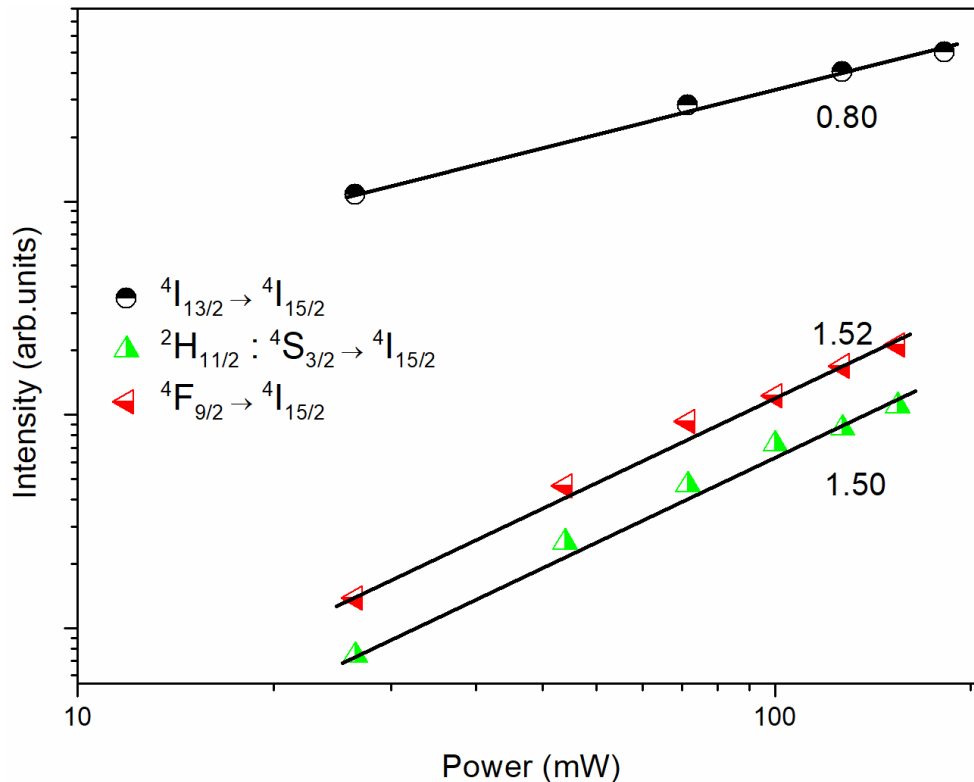


Figura 5-17. Emisión total en función de la potencia del diodo para la muestra  $La_{2.99}Er_{0.01}NbO_7$  correspondiente a los multipletes  $^2H_{11/2} : ^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$  y  $^4I_{13/2}$ .



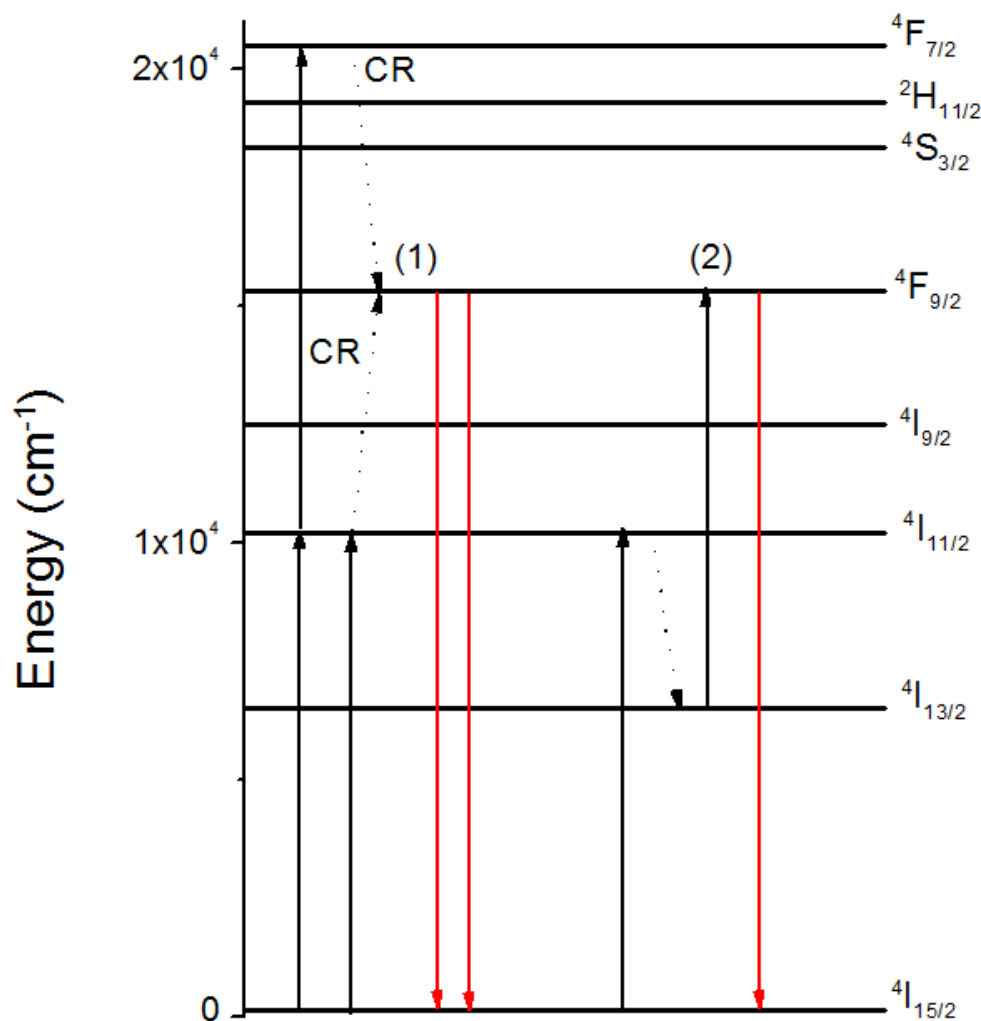


Figura 5-18. Esquema sugerido del proceso de up-conversion para la emisión roja en el  $\text{La}_3\text{NbO}_7:\text{Er}^{3+}$ .

### Caracterización termométrica

Una vez analizada la luminiscencia en upconversion se puede estudiar la viabilidad de este sistema como sensor de temperatura, siguiendo la teoría descrita en el apartado 2.3.2. Este estudio se realizó en colaboración con la Universidad de la Laguna midiendo la luminiscencia de las muestras bajo excitación continua en 975 nm, en el rango de temperaturas entre 295 y 573 K. La evolución de la luminiscencia obtenida para la muestra de más alto contenido en erbio ( $x=0.1$ ) se muestra en la Figura 5-19. Se puede observar un decaimiento de la banda emisión asociada a la transición  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  al aumentar la temperatura, junto con un incremento de la banda de emisión asociada a la transición  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  debido a una inversión de población en los niveles  $^2\text{H}_{11/2}$ : $^4\text{S}_{3/2}$  en equilibrio térmico. Esta tendencia se puede explicar por medio de la ecuación (54) y, por medio de un ajuste lineal, se han obtenido los parámetros

$C = 25$  y  $\delta E = 1117 \text{ cm}^{-1}$ . Cabe mencionar que este espectro ha sido recogido con una resolución muy superior al obtenido en la Figura 5-15.

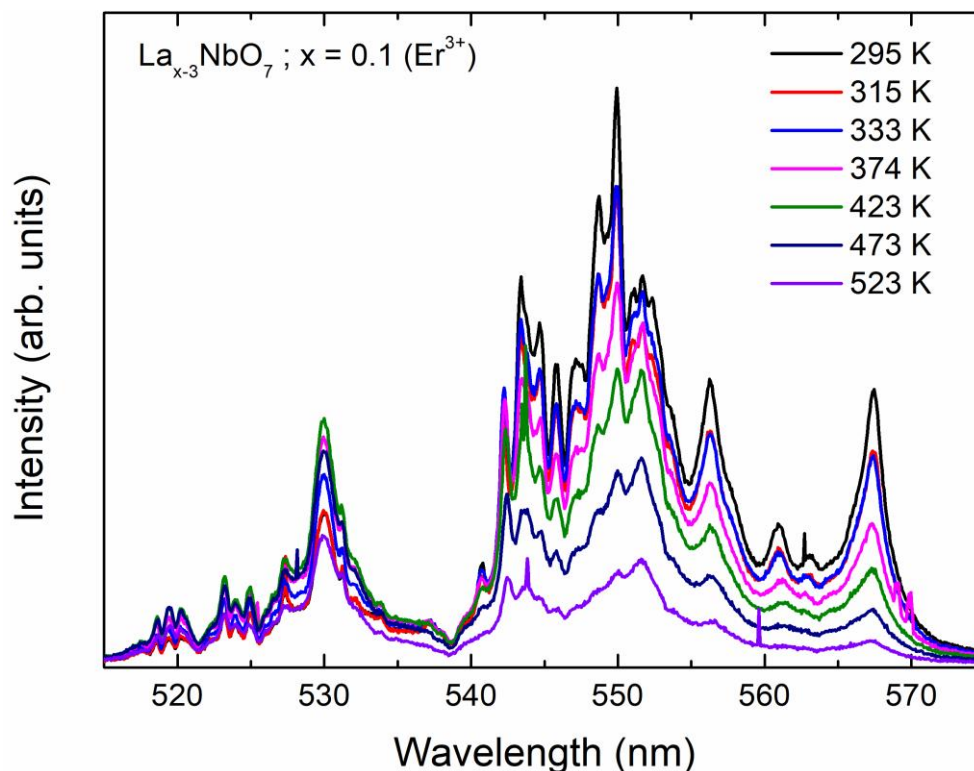


Figura 5-19. Espectros de luminiscencia de la muestra  $\text{La}_{2.9}\text{Er}_{0.1}\text{NbO}_7$  como funciones de la temperatura desde 295 K hasta 523 K bajo excitación continua en 975 nm.

La sensibilidad térmica como función de la temperatura se puede obtener mediante la ecuación ( 55) y se muestra en la Figura 5-20. La incertidumbre en la temperatura obtenida durante el proceso de calibración también se muestra en la Figura 5-20. La máxima sensibilidad relativa obtenida para este sistema es de  $1.35\% \text{ K}^{-1}$  con una incertidumbre en la temperatura de 0.15 K. Estos resultados apuntan hacia la posible viabilidad de este sistema como sensor térmico en el rango de temperaturas estudiado.

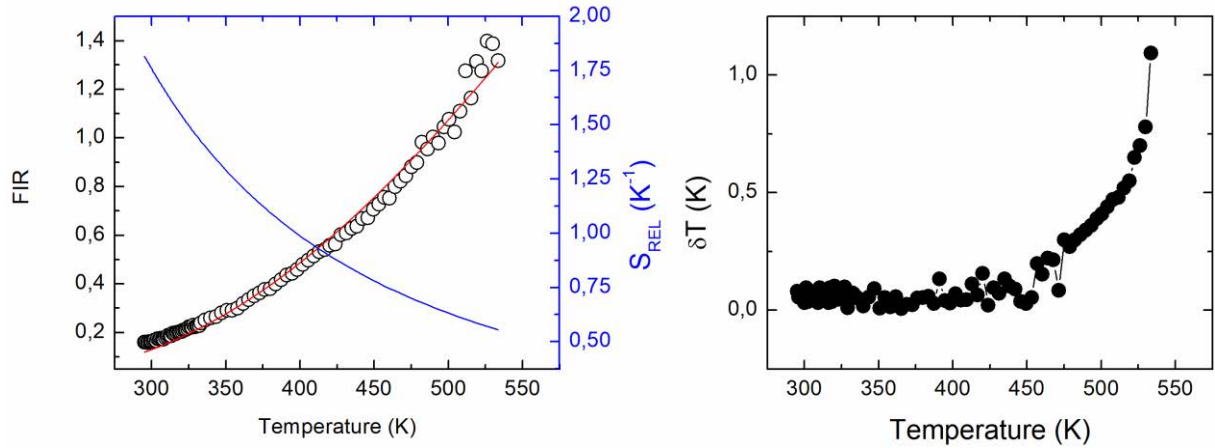


Figura 5-20. a) FIR experimental (cuadrados) y sensibilidad relativa (línea azul) obtenida para la muestra  $\text{La}_{2.9}\text{Er}_{0.1}\text{NbO}_7$  a partir de la emisión de las bandas asociadas a las transiciones  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  y  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . b) Incertidumbre en la temperatura.

### Análisis de vidas medias

Las tres muestras del material  $\text{La}_{3-x}\text{Er}_x\text{NbO}_7$  ( $x = 0.01, 0.05$  y  $0.1$ ) fueron excitadas bajo luz pulsada en 532 nm, poblando los multipletes  $^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  y  $^2\text{H}(2)_{11/2} : ^4\text{S}_{3/2}$ , con el fin de estudiar el decaimiento temporal de las poblaciones de dichos niveles mediante las transiciones radiativas al estado fundamental, centradas en 1543, 980 y 551 nm, respectivamente. En las figuras 5-21, 5-22 y 5-23 se muestran las evoluciones temporales obtenidas para los multipletes  $^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  y  $^2\text{H}(2)_{11/2} : ^4\text{S}_{3/2}$ . Para las tres muestras se puede observar un comportamiento muy similar. Para la emisión IR centrada en 1543 nm ( $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ), se observa un decaimiento exponencial simple, con una vida media experimental de  $\tau_{\text{exp}} \sim 5.61$  ms para las tres concentraciones medidas.

Para el decaimiento temporal desde el nivel  $^4\text{I}_{11/2}$  se observa un comportamiento que no puede ajustarse mediante una exponencial simple (ver Figura 5-22). El mejor ajuste se obtuvo mediante dos exponenciales, donde se observa un decaimiento rápido inicial ( $\tau_1 \sim 460$   $\mu\text{s}$ ) seguido de una cola larga ( $\tau_2 \sim 1.51$  ms). El mismo comportamiento se obtiene para las tres muestras, y prácticamente con los mismos valores de vida media, independientemente del valor de la concentración.

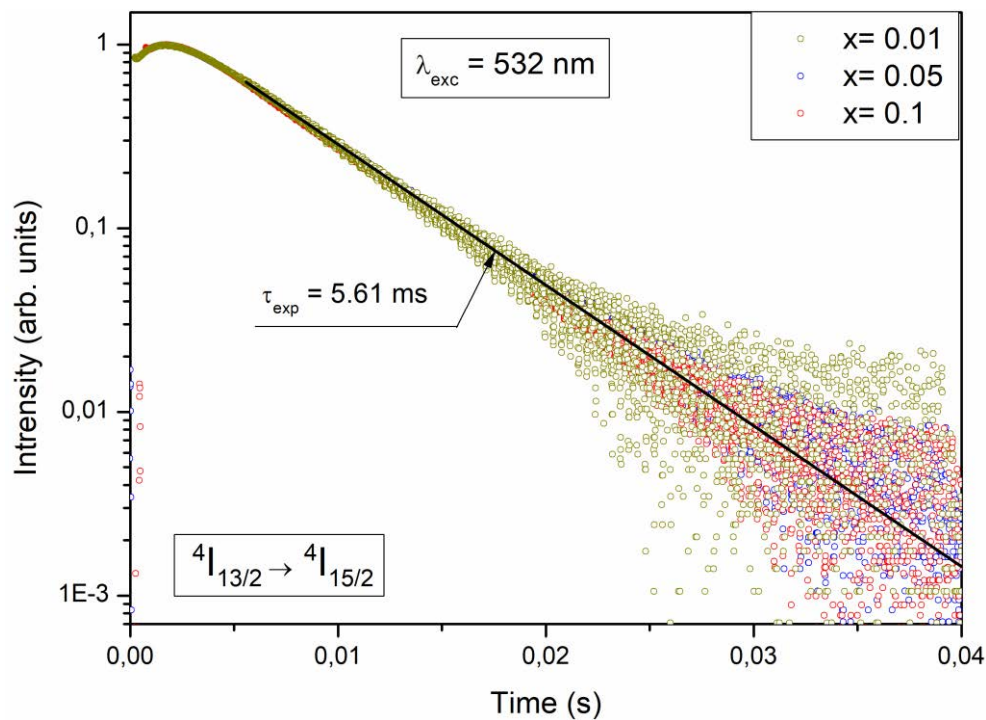


Figura 5-21. Evolución temporal de la luminiscencia correspondiente a la banda de emisión  $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  recogida en 1543 nm bajo excitación pulsada en 532 nm, para las muestras  $\text{La}_3\text{NbO}_7: \text{Er}^{3+}$  ( $x = 0.01, 0.05$  y  $0.1$ ).

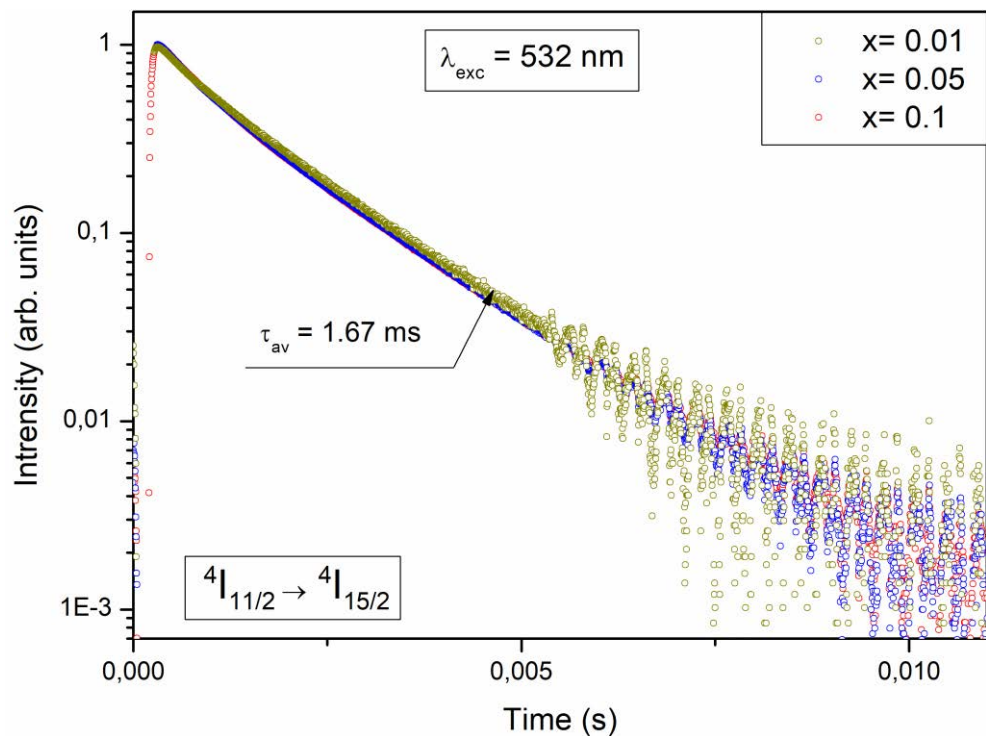


Figura 5-22. Evolución temporal de la luminiscencia correspondiente a la banda de emisión  $4I_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  (valor medio) recogida en 980 nm bajo excitación pulsada en 532 nm, para las muestras  $\text{La}_3\text{NbO}_7: \text{Er}^{3+}$  ( $x = 0.01, 0.05$  y  $0.1$ ).

Para la emisión verde ( $^2\text{H}_{11/2}; ^4\text{S}_{3/2}$ ) de nuevo obtenemos un ajuste bi exponencial prácticamente idéntico en las tres muestras, con tiempos de decaimiento  $\tau_1 \sim 20 \mu\text{s}$  y  $\tau_2 \sim 82 \mu\text{s}$  con una variación mínima en las medidas, del orden de 1-2  $\mu\text{s}$ , y que es asociable a la incertidumbre en la medición.

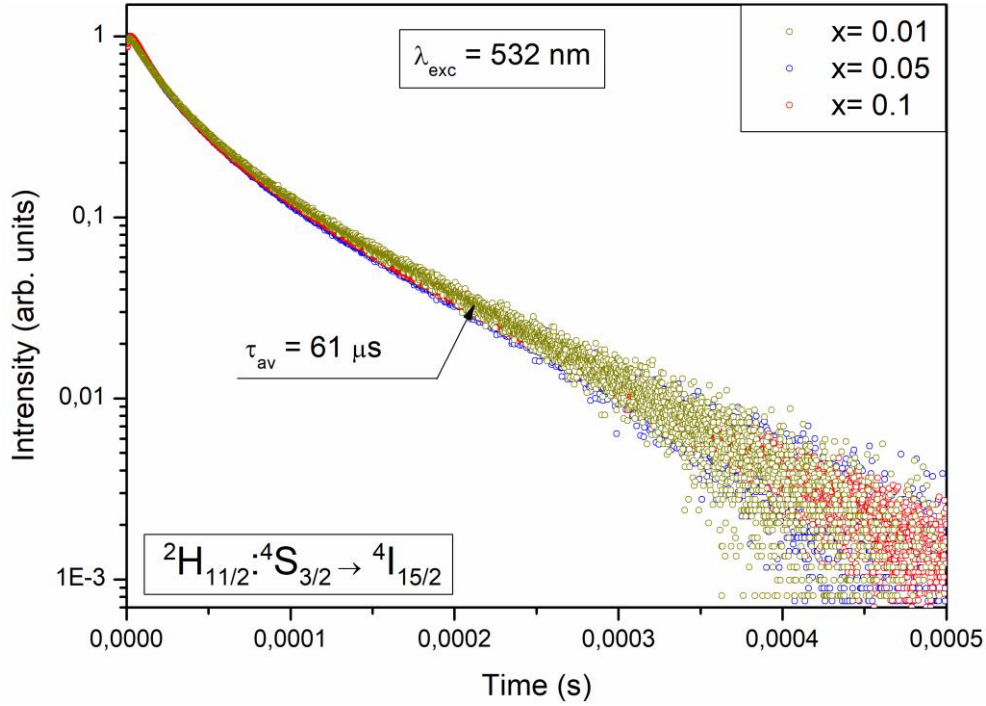


Figura 5-23. Evolución temporal de la luminiscencia correspondiente a la banda de emisión  $^2\text{H}_{11/2}; ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  recogida en 551 nm bajo excitación pulsada en 532 nm, para las muestras  $\text{La}_3\text{NbO}_7:\text{Er}^{3+}$  ( $x = 0.01, 0.05$  y  $0.1$ ).

La vida media para los decaimientos doblemente exponenciales se calcula como un promedio, expresado de la forma:

$$\langle \tau_{av} \rangle = \frac{\int t I(t) dt}{\int I(t) dt}$$

Obteniendo unos valores  $\tau_{av} = 1.67 \text{ ms}$  y  $\tau_{av} = 61 \mu\text{s}$  para los multipletes  $^4\text{I}_{11/2}$  y  $^2\text{H}_{11/2}; ^4\text{S}_{3/2}$ , respectivamente.

Este tipo de comportamientos bi-exponenciales suelen estar relacionados con algún tipo de mecanismo de transferencia de energía. Puesto que en este caso es imposible descartar la transferencia de energía entre los diferentes centros emisores debidos a la presencia de dos

entornos diferentes para el  $\text{Er}^{3+}$ , con coordinaciones de oxígeno 7 y 8 en la estructura  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ , este fenómeno podría estar asociado a este hecho. Sin embargo, el análisis del proceso viene a complicarse con la presencia innegable de la fase secundaria  $\text{LaNbO}_4$  emitiendo simultáneamente (que aporta un canal adicional de transferencia de energía) y que no puede ser olvidado. Con los valores del tamaño del dominio cristalino obtenidos, también de orden submicrométrico, podrían aparecer los fenómenos ya comentados en el capítulo anterior, asociables con posibles entornos (defectivos en oxígeno) en diferentes partes del grano y/o del cristal. Al comparar los valores de las vidas medias obtenidas en este material para la emisión verde ( $^2\text{H}_{11/2}$ : $^4\text{S}_{3/2}$ ), con las obtenidas para las muestras en fase granate, se observa una similitud entre ambos sistemas, con un decaimiento inicial del orden de 20  $\mu\text{m}$  y otro más largo del orden de 80  $\mu\text{m}$ . Parece ser que, de los fenómenos competitivos de transferencia de energía, el tamaño del cristal sea el dominante. Al tener una estructura similar (entorno octaédrico con iones Nb y La próximos) y un tamaño de grano sub-micrométrico, ambos materiales presentan un decaimiento bi exponencial, con tiempos de decaimiento muy similares.

## 5.4. Conclusiones

Se han preparado muestras con fórmula nominal  $\text{La}_{3-x}\text{Er}_x\text{NbO}_7$  ( $x = 0.01, 0.05$  y  $0.1$ ) mediante el método de reacción de estado sólido. Mediante el estudio combinado de XRD y SEM-EDS, se ha comprobado la sustitución efectiva de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Er}^{3+}$  en la estructura, en la que se forma, junto a la fase mayoritaria  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ , una fase secundaria  $\text{LaNbO}_4$ . Las muestras presentan una estructura tipo weberita (grupo espacial  $Cmcm$ ) confirmada mediante el análisis Rietveld de los patrones de difracción de rayos X, y el parámetro estructural de la celda unidad sufre una disminución conforme aumenta el contenido en erbio.

Los espectros de luminiscencia muestran fuertes emisiones en 980 nm, 1.54  $\mu\text{m}$  y una intensa emisión verde centrada en 550 nm, que domina el espectro de emisión visible, con unos picos de emisión característicos de este sistema centrados en 573 nm, 695 nm y 883 nm. Estas emisiones han sido obtenidas mediante excitación en 520 y 488 nm. Mediante procesos de upconversion bajo excitación en 980 nm, se observa un cambio en la luminiscencia visible, siendo la luminiscencia roja centrada en 660 nm la que domina el espectro. El estudio de la luminiscencia visible en función de la potencia de excitación ha permitido obtener unos valores de pendiente de 0.80, 1.50 y 1.52 para las transiciones  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ : $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  y  $^4\text{F}_{9/2}$

→  $^4\text{I}_{15/2}$  respectivamente. Si bien los procesos de luminiscencia de este sistema pueden ser muy complejos, este resultado aparentemente sugiere un proceso de absorción de tres fotones IR dando lugar a la emisión de dos fotones, tanto para la emisión verde, como para la roja.

Se ha realizado un estudio de la evolución temporal de las bandas de emisión  $^4\text{S}_{3/2}$  y  $^2\text{H}_{11/2}$  (bajo excitación en 975 nm) en función de la temperatura para la utilización de este sistema como sensor térmico. En el rango de temperaturas estudiado (295-523 K), se han obtenido unos valores de  $C = 25$ ,  $\delta E = 1117 \text{ cm}^{-1}$  para los parámetros característicos de este sistema y una sensibilidad relativa máxima de  $1.35\% \text{ K}^{-1}$  que podría permitir el uso de este sistema como sensor térmico en el rango de temperaturas estudiado.

Mediante el análisis del decaimiento temporal bajo la excitación de un láser pulsado de  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ , se han obtenido las vidas medias experimentales de este sistema para las 3 concentraciones estudiadas. En los tres casos se observa un decaimiento de la luminiscencia independiente de la concentración nominal de erbio. Se ha obtenido un ajuste por medio de una exponencial simple para el nivel  $^4\text{I}_{13/2}$  obteniendo un valor de 5.61 ms. La luminiscencia del nivel  $^4\text{I}_{11/2}$  presenta un decaimiento complejo que no puede ser asociado a una única exponencial, de igual manera que sucede para la luminiscencia de los niveles en equilibrio térmico  $^2\text{H}_{11/2}:\text{S}_{3/2}$ . Los valores promedios experimentales del decaimiento para estos niveles son de 1.67 ms y 61  $\mu\text{s}$ , respectivamente. Este tipo de comportamiento bi-exponencial parece ser fundamentalmente debido al reducido tamaño de los cristales.

La evolución de la emisión verde en función de la temperatura podría permitir el uso de este material como sensor térmico.





## Capítulo 6. Sistema $\text{La}_2\text{LiNbO}_6:\text{Er}^{3+}$

### 6.1. Introducción

Se conoce como perovskitas a la familia de compuestos que comparten la fórmula química general  $\text{ABX}_3$ , donde A suele ser un catión grande, B un catión de tamaño medio y X un anión. El interés acerca de las perovskitas se intensificó con el descubrimiento del  $\text{BaTiO}_3$ , material muy utilizado en la electrónica [125]. A partir de entonces se comenzó a investigar más intensamente en este tipo de estructuras dadas sus buenas propiedades físicas y químicas, habiéndose obtenido una gran variedad de materiales debido a la flexibilidad de la estructura, que es capaz de albergar iones con tamaños o estados de valencia muy diferentes [126].

La estructura se reorganiza colocando los iones en distintas posiciones cristalográficas y reduciendo así la energía de la red. Uno de los ordenamientos más frecuentes es el encontrado en la estructura de perovskita doble, con fórmula general  $\text{A}_2(\text{BB}')\text{O}_6$ , donde encontramos una sustitución parcial del catión B por otro catión similar B', de modo que se mantiene el balance de carga de la estructura perovskita original. Este tipo de estructuras han sido dopadas con una gran variedad de iones activos para estudiar sus propiedades luminiscentes [127]–[131]. Las perovskitas dobles también presentan un excelente comportamiento para su uso como sensores de humedad relativa, debido a la variación de la conductividad eléctrica con la humedad relativa. Su uso se encuentra muy extendido debido al reducido tiempo de respuesta, alta sensibilidad y respuesta lineal [132]–[134].

La perovskita doble con fórmula nominal  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$  ha sido recientemente caracterizada mediante espectroscopía de impedancia, obteniéndose resultados prometedores, que apuntan a su posible uso como material de detección en sensores de humedad [115]. Esta estructura pertenece al grupo isoestructural  $\text{La}_2\text{LiMoO}_6$ , reportado en 1996 [135] que cristaliza en el grupo espacial monoclinico  $\text{P } 2_1/n$  (número 14). La estructura puede describirse mediante cadenas de octaedros de  $\text{LiO}_6$  y  $\text{NbO}_6$  alternados, unidos por una arista con planos de  $\text{LaO}_8$ . Los iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{Nb}^{5+}$  se encuentran respectivamente en las posiciones  $2c$  y  $2d$  de la estructura. Los iones  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{O}^{2-}$  se encuentran en las posiciones generales de la estructura  $4a$  y  $4e$ , respectivamente. Debido a la diferencia de tamaños de los iones, se produce una ligera

deformación de la estructura, con una cierta inclinación relativa (*tilting*) de los octaedros de oxígeno en torno al  $\text{Li}^+$  y al  $\text{Nb}^{5+}$ . Se ha detectado un desplazamiento de los átomos de Li y Nb desde el centro de sus octaedros dando lugar a tres distancias Nb-O y Li-O diferentes. Como consecuencia de la inclinación relativa de los octaedros de oxígeno en torno al Li y al Nb, algunos oxígenos se alejan de los iones La (a distancias  $>3 \text{ \AA}$ ) y la coordinación del La baja de 12 a 8 (prismas trigonales distorsionados). Los parámetros estructurales reportados para esta estructura son  $a = 5.61612(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.76653(2) \text{ \AA}$  y  $c = 7.94102(3) \text{ \AA}$ .

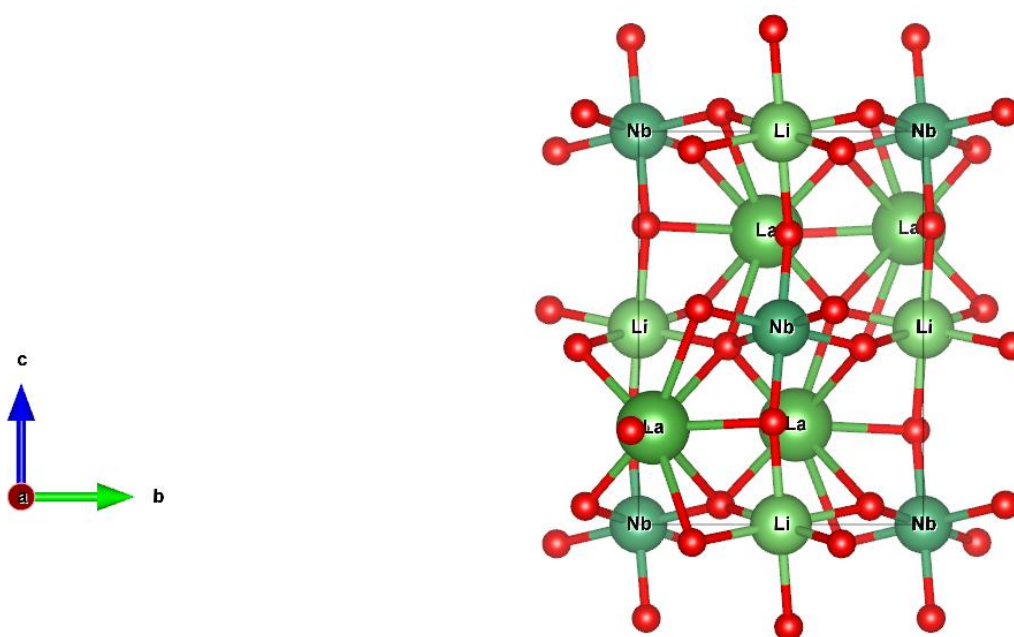


Figura 6-1. Estructura cristalina del  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$ .

La presencia de iones  $\text{La}^{3+}$  en la estructura facilita mucho la sustitución de estos iones por otras tierras raras con un radio iónico similar. Debido a las buenas características mencionadas anteriormente de esta estructura como sensor de humedad, y la sensibilidad en la luminiscencia del  $\text{Er}^{3+}$  con la presencia de humedad, el estudio de las propiedades ópticas de este compuesto, y de su posible aplicación como sensor de humedad desde el punto de vista óptico, se consideran de gran utilidad.

## 6.2. Preparación de muestras

Las perovskitas dobles dopadas con  $\text{Er}^{3+}$  con fórmula química  $\text{LiLa}_{2-x}\text{Er}_x\text{NbO}_6$  ( $x = 0, 0.001, 0.005, 0.01, 0.05$  y  $0.1$ ) fueron sinterizadas mediante reacción de estado sólido en colaboración con el departamento de ciencia e ingeniería de materiales. Para la preparación de las muestras en polvo se utilizaron los siguientes reactivos:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (99,99%, Sigma-Aldrich),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99,99%, Sigma-Aldrich),  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (99,99%, Sigma-Aldrich) y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99,9%, Sigma-Aldrich). Antes de ser pesados, los reactivos  $\text{Er}_2\text{O}_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$  se calentaron en un horno durante 12h a  $800^\circ\text{C}$  para descarboxarlos. Cantidades estequiométricas de los reactivos se molieron a mano en un mortero de ágata utilizando acetona como dispersante. En todas las muestras se añadió un exceso del 15% de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sobre la relación estequiométrica para compensar las pérdidas de litio durante la síntesis. Los polvos molidos fueron calentados a  $400^\circ\text{C}$  durante 1 h y posteriormente a  $700^\circ\text{C}$  durante 10 h. Una vez enfriados a temperatura ambiente, se realizó una segunda molienda y un prensado uniaxial en un troquel de acero a una presión de 200 MPa para formar pastillas de 8 mm de diámetro y favorecer la reacción de los precursores. Estas pastillas fueron calentadas en el horno a  $800^\circ\text{C}$  durante 10 h. Por último, se realizó una tercera molienda de las pastillas y el polvo se prensó nuevamente en un troquel de acero a una presión de 200 MPa formando pastillas de 8 mm de diámetro. Las pastillas pasaron por una última etapa en el horno de sinterización a  $1100^\circ\text{C}$  durante 10h. Para evitar pérdidas de litio, todos los tratamientos térmicos se realizaron con rampas de calentamiento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  y de enfriamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . El esquema del proceso se puede observar en la Figura 6-2.

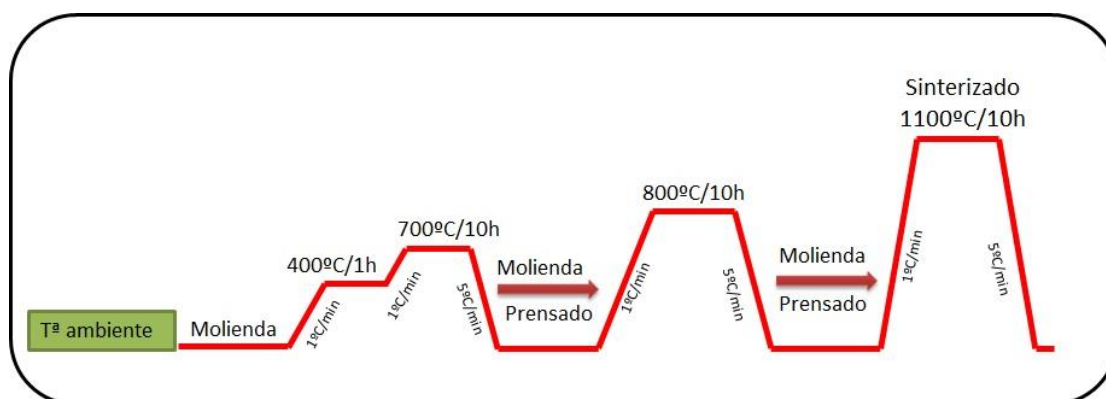


Figura 6-2. Esquema de la ruta cerámica seguida para obtener  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$ .

## 6.3. Resultados

### 6.3.1. Caracterización microestructural

La Figura 6-3 muestra los patrones de difracción en el rango  $2\theta$  de  $10-80^\circ$  obtenidos para las muestras con fórmula química nominal  $\text{LiLa}_{2-x}\text{Er}_x\text{NbO}_6$  ( $x = 0, 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1$ ). Los espectros se realizaron con un paso de  $0.05^\circ$  y un tiempo de medida en cada paso de 2.5 s. En todos los casos, los picos de difracción más intensos se indexaron correctamente con la fase monoclinica de la perovskita basada en el grupo espacial P 21/n (número 14) de la ficha JCPDS 00-040-0895. Se observa en todos los casos un ligero desplazamiento de los picos de difracción más intensos hacia ángulos menores que refleja la incorporación del erbio en la fase perovskita de las muestras sintetizadas, ya que, considerando los radios iónicos del erbio y lantano ( $R^{\text{VIII}}(\text{La}^{3+}) = 1.16 \text{ \AA}$ ,  $R^{\text{VIII}}(\text{Er}^{3+}) = 1.004 \text{ \AA}$ ), es esperable que el erbio sustituya al lantano con una ligera reducción del parámetro de red. También aparecen picos de refracción no asociables con la fase perovskita. Estas fases secundarias se identificaron como  $\text{LaNbO}_4$  y  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ , cuyos picos se indexaron correctamente con las fichas JCPDS 01-071-1405 y 01-071-1345, respectivamente. Los picos más intensos de las fases secundarias se pueden observar en la franja  $2\theta$  comprendida entre  $27^\circ$  y  $30^\circ$ , en la cual no aparecen picos de difracción asociados a la fase perovskita, y aparecen marcados en la figura como “+”.

Se realizó un análisis Rietveld en la colección de muestras mediante el programa Fullprof y se observa que todos los patrones se han refinado correctamente con fase monoclinica P 21/n [135], donde los cationes B (Li) y B' (Nb) se encuentran en las posiciones  $2c$  (0,1/2,0) y  $2d$  (1/2,0,0) respectivamente. Los cationes A (La y Er) se encuentran distribuidos de manera aleatoria en la estructura en las posiciones  $4e$ , al igual que los iones O. Los parámetros estructurales deducidos mediante el refinamiento, el porcentaje de cada fase y la bondad del ajuste obtenido se encuentran recogidos en la Tabla 13. El valor obtenido en los parámetros de red es independiente de la concentración de erbio en la mezcla, observándose un aumento de la cantidad de fases secundarias a lo largo de la serie de muestras. En la Figura 6-4 se muestra un ejemplo del buen refinamiento obtenido.

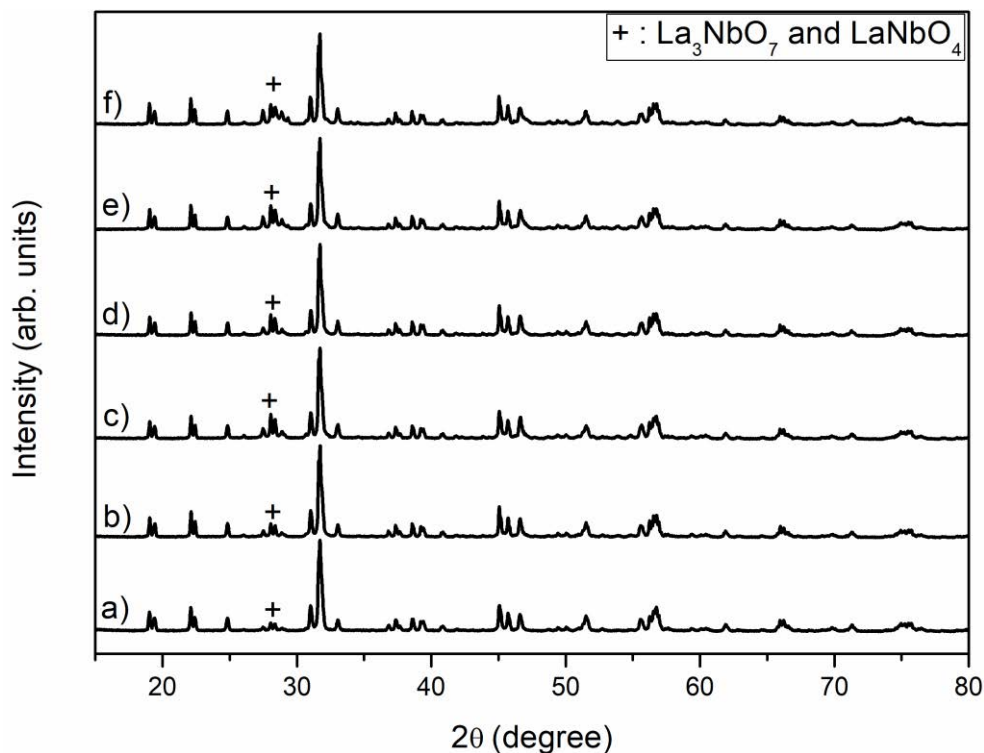


Figura 6-3. Patrones de difracción de rayos X a partir de muestras en polvo de  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$  a)  $x=0$ , b)  $x=0.001$ , c)  $x=0.005$ , d)  $x=0.01$ , e)  $x=0.05$  y f)  $x=0.1$ . Los picos marcados con “+” corresponden a las fases secundarias presentes  $\text{LaNbO}_4$  y  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ .

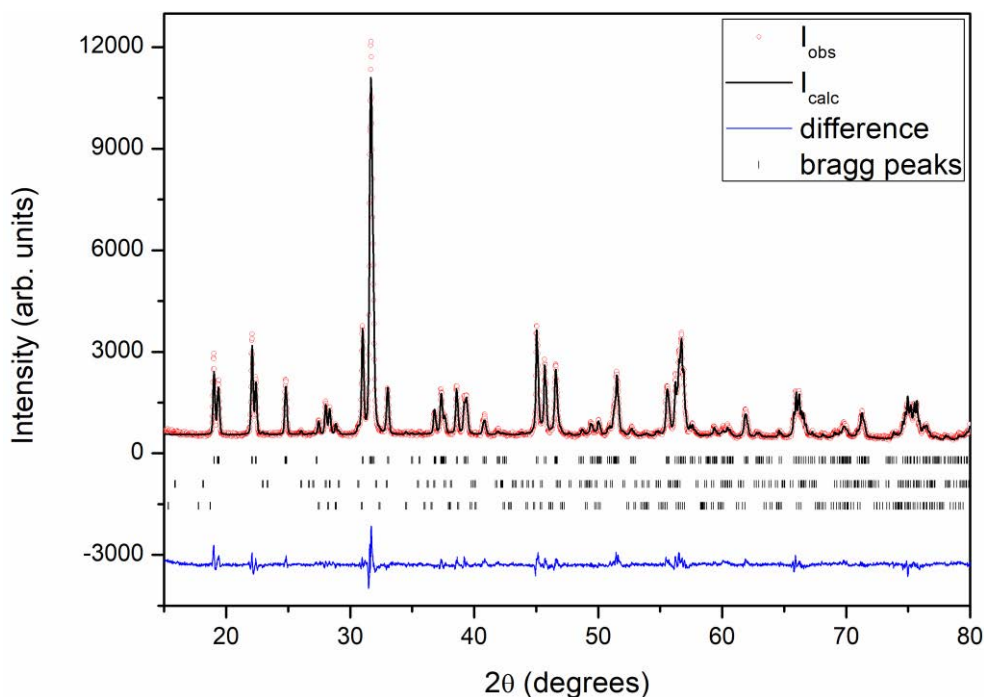


Figura 6-4. Refinamiento Rietveld del patrón de difracción de rayos X perteneciente a la muestra  $\text{La}_{1.995}\text{Er}_{0.005}\text{LiNbO}_6$ . La línea negra corresponde al ajuste obtenido entre los valores calculados y los valores experimentales (círculos): El valor residual del ajuste se muestra en azul en la parte inferior. Las líneas verticales corresponden a las posiciones de Bragg de  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$ ,  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  y  $\text{LaNbO}_4$  (de arriba a abajo).

Tabla 13. Resultados del refinamiento estructural de  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) obtenidos a partir de los patrones de difracción de rayos X.

x	0.000	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
<b>Cell parameters (celda unidad)</b>						
<b>a (Å)</b>	5.613(7)	5.615(6)	5.616(8)	5.616(6)	5.614(4)	5.612(9)
<b>b (Å)</b>	5.766(3)	5.769(4)	5.767(1)	5.769(1)	5.768(9)	5.768(7)
<b>c (Å)</b>	7.936(2)	7.939(2)	7.941(7)	7.941(2)	7.938(7)	7.937(9)
<b><math>\beta</math> (°)</b>	90.279(3)	90.283(1)	90.273(9)	90.279(4)	90.286(2)	90.288(9)
<b>Half-width parameters (parámetros de forma)</b>						
<b>u</b>	0.029(3)	0.029(2)	0.032(5)	0.034(1)	0.023(2)	0.034(1)
<b>v</b>	-0.046(2)	-0.046(2)	-0.051(5)	-0.048(3)	-0.038(0)	-0.048(3)
<b>w</b>	0.036(9)	0.022(7)	0.026(4)	0.021(5)	0.018(4)	0.021(5)
<b>Reliability factors (factores de bondad del ajuste)</b>						
<b>R<sub>Bragg</sub></b>	12.7	11.2	11.9	12.8	10.8	10.3
<b>R<sub>F</sub></b>	11.5	8.76	9.19	9.88	8.74	7.62
<b>R<sub>p</sub></b>	8.19	17.2	6.99	7.39	7.82	7.74
<b>R<sub>wp</sub></b>	11.2	16.8	8.89	9.44	10.3	10.5
<b>R<sub>exp</sub></b>	3.46	2.93	3.11	3.03	2.83	2.86
<b><math>\chi^2</math></b>	10.5	8.66	8.17	9.72	13.2	13.5
<b>Phase Porcentaje (porcentaje de fases)</b>						
<b>La<sub>2</sub>LiNbO<sub>6</sub></b>	90.35%	84.98%	76.22%	79.22%	73.05%	73.86%
<b>La<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub></b>	7.13%	10.67%	16.99%	15.15%	18.12%	15.64%
<b>LaNbO<sub>4</sub></b>	2.52%	4.35%	6.79%	5.63%	8.83%	10.5%

Con el fin de tratar de eliminar la presencia de las fases secundaria en las muestras obtenidas, se realizaron rutas de fabricación alternativas variando los parámetros del tiempo, presión de compactación y temperatura de sinterización. Este estudio se realizó sobre la molienda final de la muestra con mayor concentración de erbio ( $x = 0.1$ ) puesto que se esperaba que fuese la muestra que mayor variación sufriese al modificar los parámetros. En cuanto a la variación de los parámetros de fabricación, se utilizaron dos puntos más, uno superior y otro inferior a los utilizados en el crecimiento estándar descrito anteriormente. Los tiempos de sinterización utilizados fueron de 5h, 10h y 12h, presiones de compactación de unos 40, 60 y 80 MPa y temperaturas de 1050, 1100 y 1150 °C. Después de realizar las diversas pruebas y

estudiar los patrones de difracción de rayos X obtenidos, se observó que ninguna de las alternativas propuestas reducía la cantidad de las fases secundarias

La aparición de estas fases secundarias parece estar relacionada con la diferencia relativa entre los radios iónicos del lantano y el erbio, que parece limitar fuertemente la sustitución La/Er por desplazamiento catiónico. La cantidad de estas fases secundarias presente en las muestras aumenta conforme aumenta la cantidad de Erblio en la mezcla. Esto parece indicar que la diferencia de radios iónicos entre el  $\text{La}^{3+}$  y el  $\text{Er}^{3+}$  es demasiado elevado para la estabilidad de la estructura perovskita y se descompone en los productos anteriormente mencionados. La cantidad de las fases secundarias observadas aumenta con la concentración nominal de erbio en las muestras entre un 10 y un 25% (en conjunto) como puede observarse en la Figura 6-5.

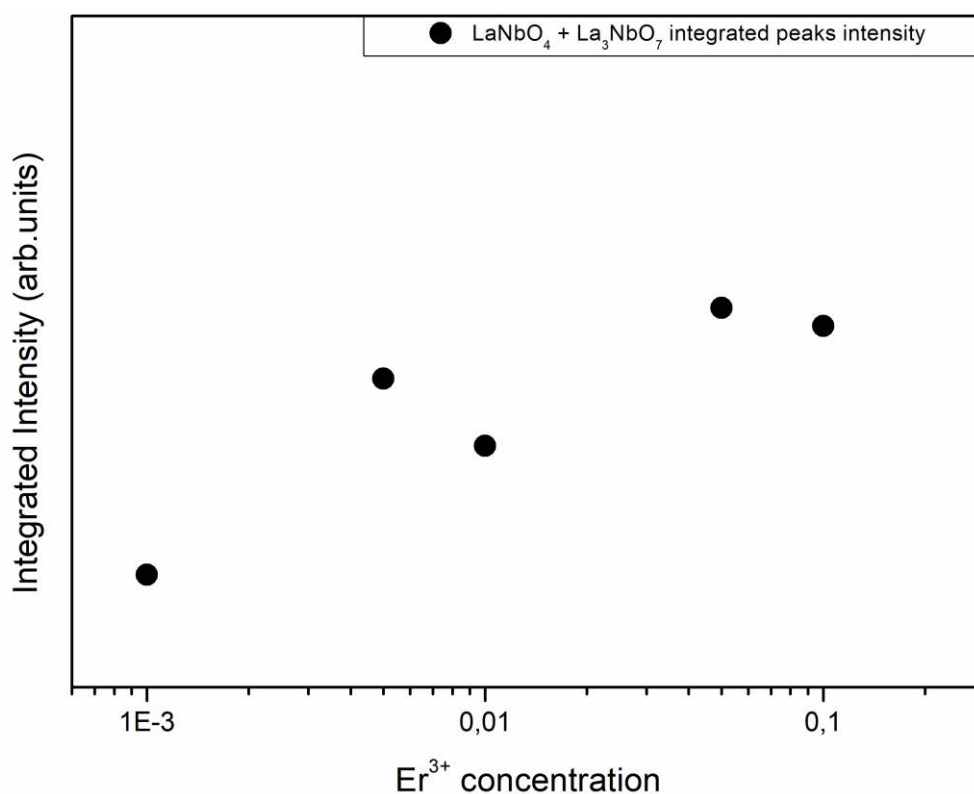
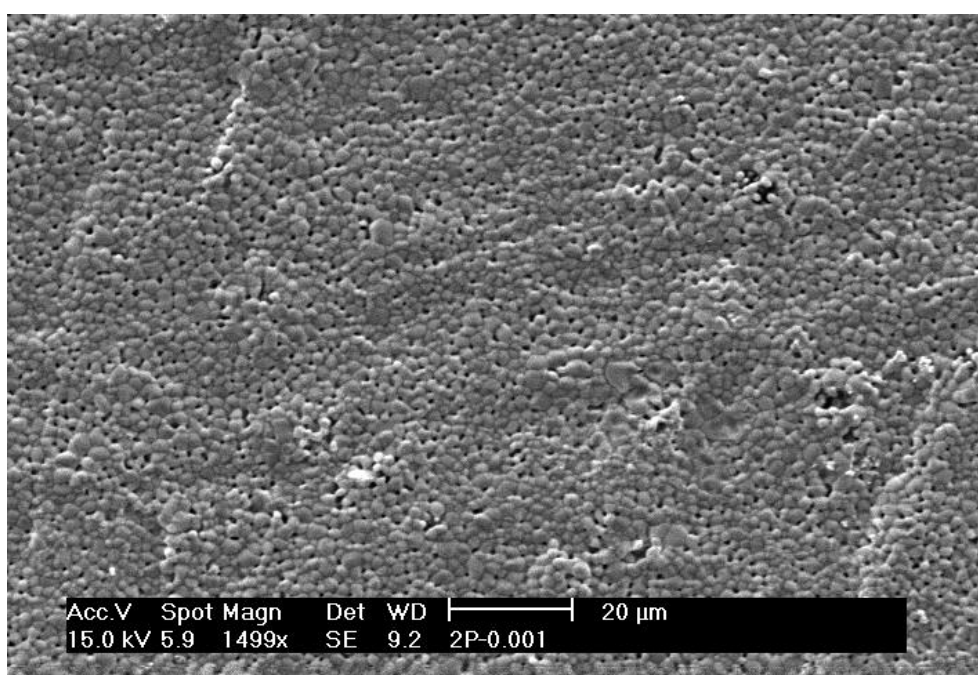


Figura 6-5. Intensidad total de los picos de difracción correspondientes a las fases secundarias en función de la concentración nominal de erbio en las muestras.



### 6.3.2. Análisis morfológico

La microestructura y la composición de las muestras preparadas se estudiaron mediante SEM y EDS. Se utilizó una combinación de detectores de electrones BSE y de rayos X EDS para analizar la homogeneidad y para identificar posibles fases secundarias. En la Figura 6-6 se muestra una imagen de la superficie de la muestra  $\text{La}_{1.99}\text{Er}_{0.01}\text{LiNbO}_6$  ( $x=0.01$ ). Se observa una muestra muy poco porosa, con buena cohesión entre los granos, de forma granular y de pequeño tamaño, que varía entre 2-5  $\mu\text{m}$ .



*Figura 6-6. Imagen SEM correspondiente a la muestra  $\text{La}_{1.99}\text{Er}_{0.01}\text{LiNbO}_6$  donde se puede observar una buena cohesión entre los granos.*

En las imágenes obtenidas mediante electrones retrodispersados, podemos apreciar claramente las 3 fases presentes en las muestras. La fase mayoritaria es la que aparece con un color gris claro, asociada con la fase  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$ , marcado como (3) en la Figura 6-7. Las zonas grises más oscuras (2) corresponden a la fase  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ , donde se puede observar también un tamaño de grano algo mayor. Por último, en la Figura 6-7, también se puede apreciar la presencia de unos pequeños granos blanquecinos (1), que se asocian con la fase  $\text{LaNbO}_4$ . En la Figura 6-8 se puede apreciar en detalle las 3 fases mencionadas anteriormente.



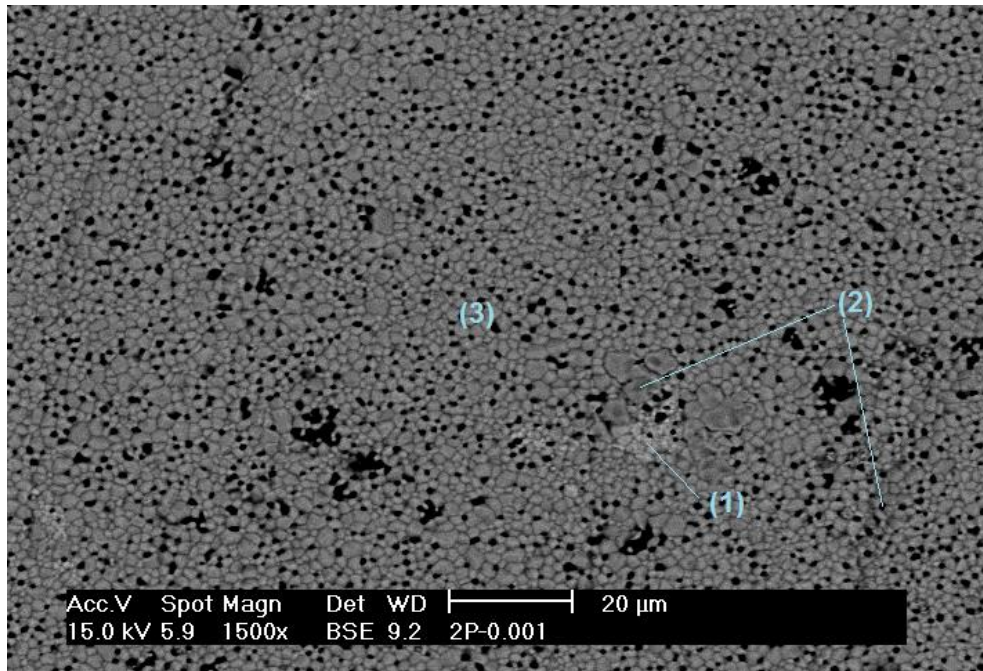


Figura 6-7. Imagen BSE de la muestra  $\text{La}_{1.99}\text{Er}_{0.01}\text{LiNbO}_6$  ( $x=0.01$ ) donde se pueden apreciar tres fases: (1)  $\text{LaNbO}_4$ , (2)  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  y (3)  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$ .

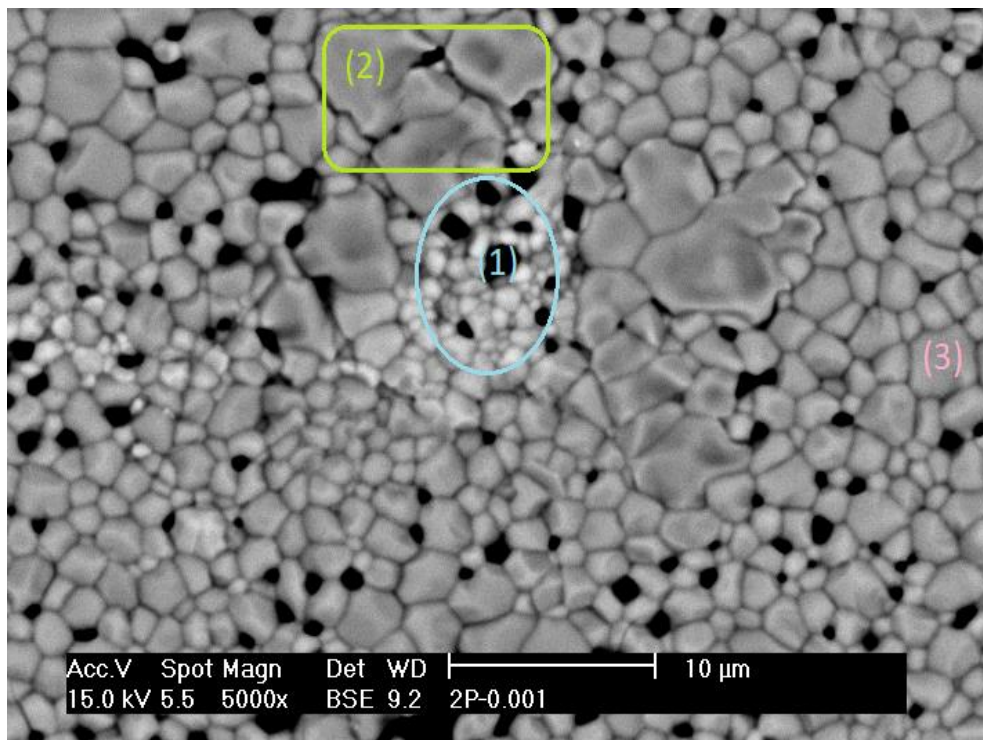


Figura 6-8. Imagen BSE en detalle donde se aprecian con claridad las tres fases. Los granos blancos (1) más pequeños corresponden al  $\text{LaNbO}_4$ . Los granos más grandes alrededor de los anteriores con manchas más oscuras (2) corresponden al  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  y el resto de los granos de tamaños más parecidos a la fase principal de la perovskita.

Mediante un análisis composicional de las regiones 1, 2 y 3, se confirmó la identificación de las fases, tal y como se observa en la Tabla 14. En el caso de la fase mayoritaria (3), se detectó una mayor proporción de lantano frente al niobio, con una relación de porcentajes atómicos ( $\text{La}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ ) de 2, correspondiente a la estequiometría de la muestra  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$ . En el caso de la fase secundaria marcada como (2), se detectó una mayor cantidad de lantano que en la fase mayoritaria, con una relación de porcentaje atómico ( $\text{La}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ ) cercana a 3, que coincide con la estequiometría de la fase  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ . Por último, para la fase secundaria marcada como (1) la relación de porcentajes atómicos detectada fue de 1, correspondiente con la fase  $\text{LaNbO}_4$ .

*Tabla 14. Análisis composicional mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) de la muestra con  $x=0.01$  correspondiente al sistema  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$ .*

	Zona 1		Zona 2		Zona 3	
Elemento	% peso	% atómico	% peso	% atómico	% peso	% atómico
O <sub>k</sub>	$11.2 \pm 0.7$	$46 \pm 2$	$13 \pm 1$	$53 \pm 3$	$14 \pm 2$	$54 \pm 2$
Nb <sub>L</sub>	$33.5 \pm 0.3$	$25.1 \pm 0.3$	$15 \pm 1$	$11 \pm 1$	$20.8 \pm 0.4$	$15 \pm 2$
La <sub>L</sub>	$55 \pm 2$	$28.7 \pm 0.2$	$72 \pm 2$	$36 \pm 2$	$65 \pm 1$	$31 \pm 1$

Las concentraciones de Erblio son muy pequeñas y, salvo en la muestra de mayor concentración de Erblio ( $x=0.1$ ), no fue posible detectarlo mediante EDS. En la muestra con  $x=0.1$  no se observó presencia de Erblio en la fase  $\text{LaNbO}_4$ , mientras que en las otras dos si se detectó. Este hecho no nos permite descartar por completo la presencia de  $\text{Er}^{3+}$  en la fase  $\text{LaNbO}_4$ , aunque debido a que la concentración si es detectable en la fase perovskita y  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ , suponemos que, en los resultados del estudio óptico posterior, las emisiones corresponderán mayoritariamente a estas dos fases.

### 6.3.3. Caracterización óptica

#### *Espectroscopía de absorción óptica*

A diferencia de las muestras con estructura granate, las medidas de absorción óptica no se pudieron realizar en estas muestras, ni siquiera en muestras dispersadas en pellets de KBr. Este hecho podría estar relacionado con que la fase perovskita presenta una elevada reflectancia, de manera análoga a la observada en otros sistemas con estructura similar [13], [136].

#### *Espectroscopía de luminiscencia*

En la Figura 6-9 se puede observar el espectro de fotoluminiscencia de las muestras en función de la concentración de dopante. Estas medidas se realizaron excitando en el borde de absorción del material utilizando para ello la lámpara, con una longitud de onda de 270 nm. Se observan dos emisiones intensas, de similar intensidad relativa, centradas en 530 y 550 nm que dominan el espectro, correspondientes a las transiciones radiativas  $^2\text{H}_{11/2}; ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Centrado en 579 nm se observa un pico de emisión característico de la emisión del  $\text{Er}^{3+}$  en el sistema  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ , ya comentada en el capítulo anterior. También se observan las emisiones de menor intensidad en la zona roja-NIR del espectro, centradas en 660, 800 y 860 nm, correspondientes a las transiciones  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  y  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  respectivamente, junto con una emisión centrada en 710 nm cuya intensidad es prácticamente independiente de la concentración de erbio, y que, aunque podría estar relacionado con diferentes emisiones del  $\text{Er}^{3+}$ , se origina en la matriz como se verá más adelante. En el recuadro de la Figura 6-9 se observa la emisión de las transiciones  $^2\text{H}_{11/2}; ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  en función de la concentración de erbio en las muestras. En contraste con lo que sucedía en las muestras con estructura tipo granate (capítulo 4), en las muestras con estructura perovskita se aprecia un aumento continuado de la intensidad de emisión con la concentración nominal de erbio en las muestras, si bien se observa cambio en la pendiente para las muestras con concentraciones de erbio inferiores o superiores a 0.05. En la Figura 6-10 se aprecian las emisiones infrarrojas centradas en 980 y 1550 nm correspondientes a las transiciones  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  y  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , respectivamente.

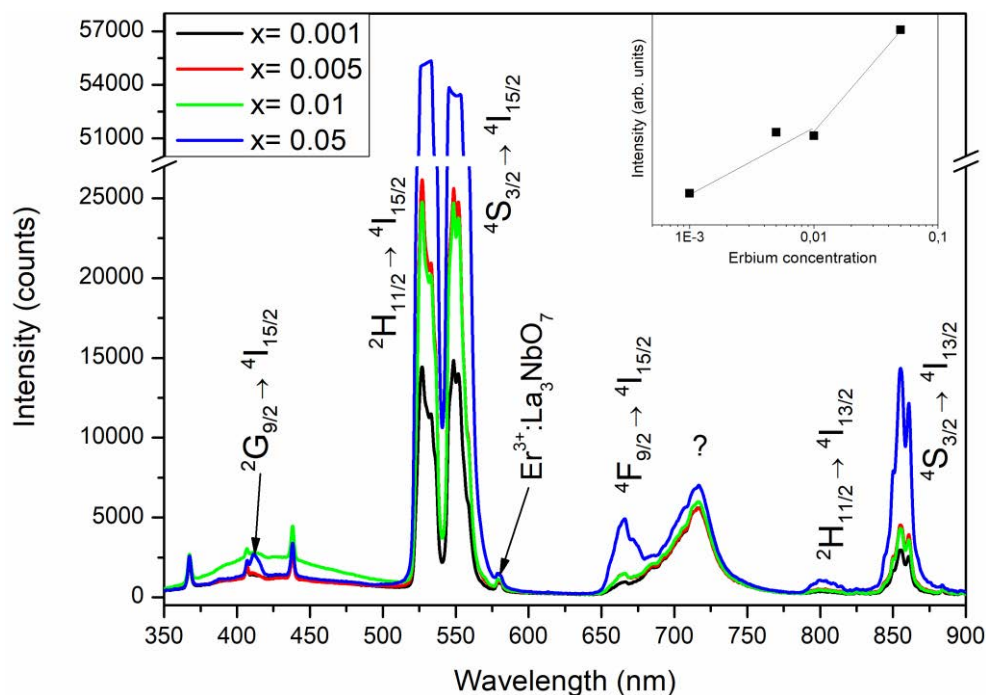


Figura 6-9. Espectro de fotoluminiscencia en la zona visible-NIR del espectro obtenido en las muestras de  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$  ( $x = 0.001, 0.005, 0.01$  y  $0.05$ ) bajo excitación continua en 270 nm utilizando una lámpara de Hg-Xe.

El recuadro muestra la intensidad de emisión total para los multipletes  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  y  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  en función de la concentración nominal de erbio en las muestras.

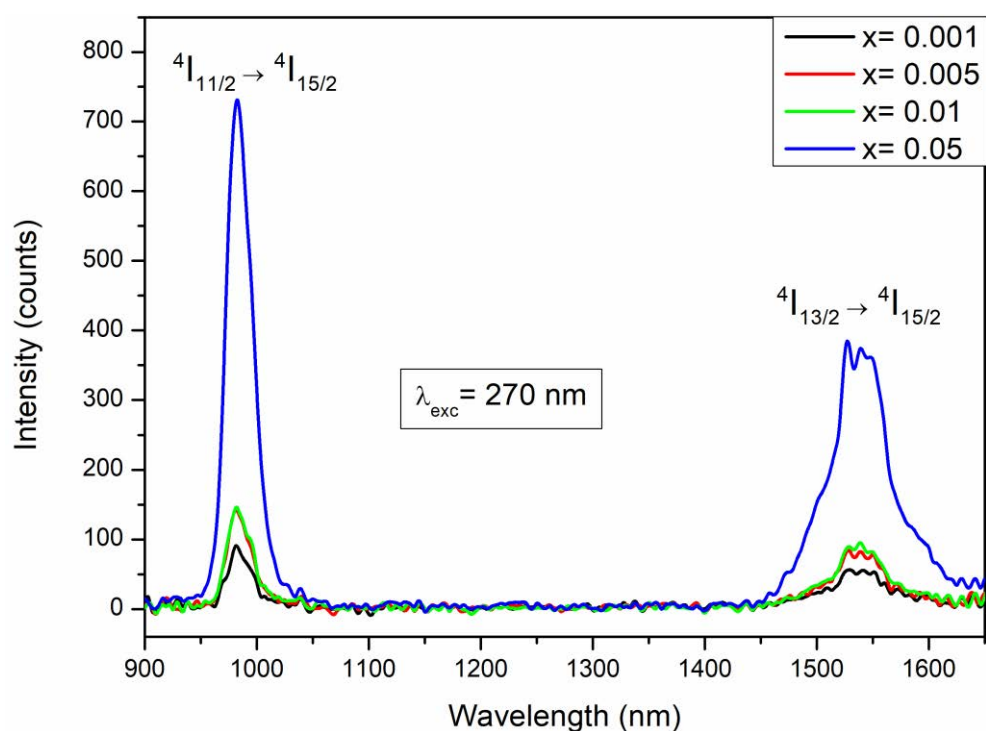


Figura 6-10. Espectro de fotoluminiscencia en la zona infrarroja del espectro obtenido en las muestras de  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$  ( $x = 0.001, 0.005, 0.01$  y  $0.05$ ) bajo excitación continua en 270 nm utilizando una lámpara de Hg-Xe.

En las figuras 6-11 y 6-12 se muestran los espectros de luminiscencia obtenidos, en la zona visible y en la zona infrarroja del espectro, bajo excitación continua en 520 nm. Se observa una gran similitud entre estos espectros y los espectros obtenidos bajo excitación con la lámpara en 270 nm. La luminiscencia verde domina el espectro visible, si bien la intensidad de la banda IR centrada en 850 nm es de intensidad comparable a esta. Por el contrario, la muestra de mayor concentración,  $x=0.05$ , presenta en este caso la menor intensidad de emisión, pudiéndose observar para esta muestra un pico de emisión centrado en 579 nm asociable a la emisión del  $\text{Er}^{3+}$  en el sistema  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ , que, como dijimos, está presente como fase secundaria en estas muestras. En cuanto a las emisiones rojas, en este caso se observa un máximo de emisión para la muestra de menor concentración ( $x=0.001$ ) para la emisión roja centrada en 710 nm, seguido de una disminución de la intensidad para el resto de las muestras. En la zona infrarroja (Figura 6-12) junto a las dos emisiones intensas centradas en 980 y 1550 nm correspondientes a las transiciones  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  y  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  respectivamente, se observan además dos emisiones poco intensas centradas en 1140 y 1240 nm asociadas a las transiciones  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  y  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  respectivamente.

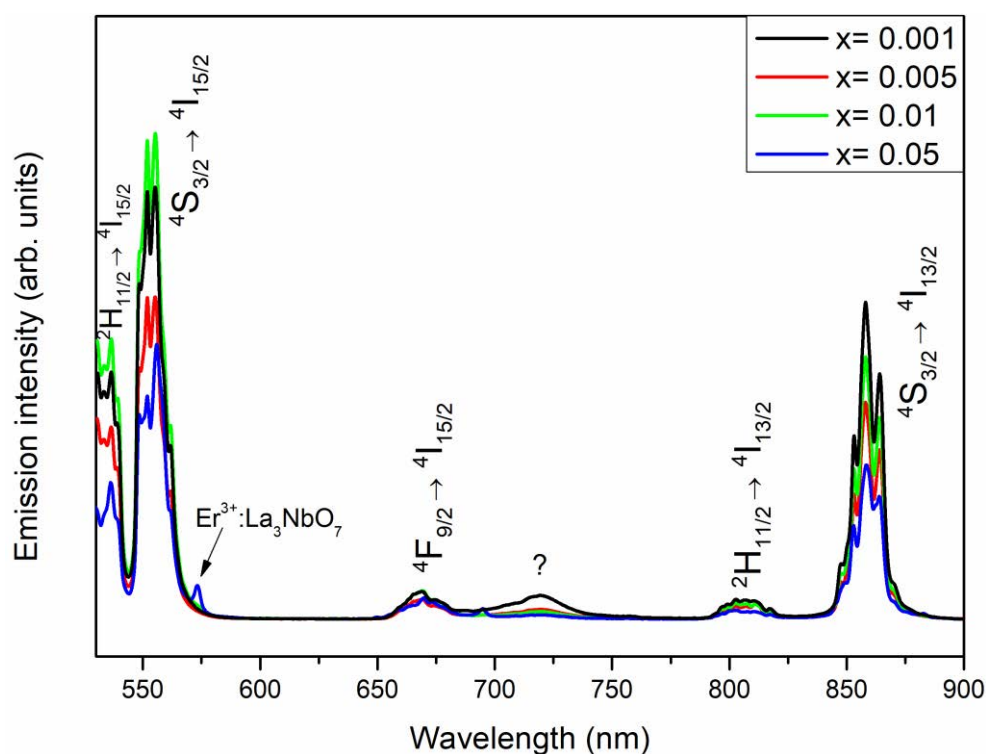


Figura 6-11. Espectro de fotoluminiscencia en la zona visible-NIR del espectro obtenido en las muestras de  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$  ( $x = 0.001, 0.005, 0.01$  y  $0.05$ ) bajo excitación continua en 520 nm.



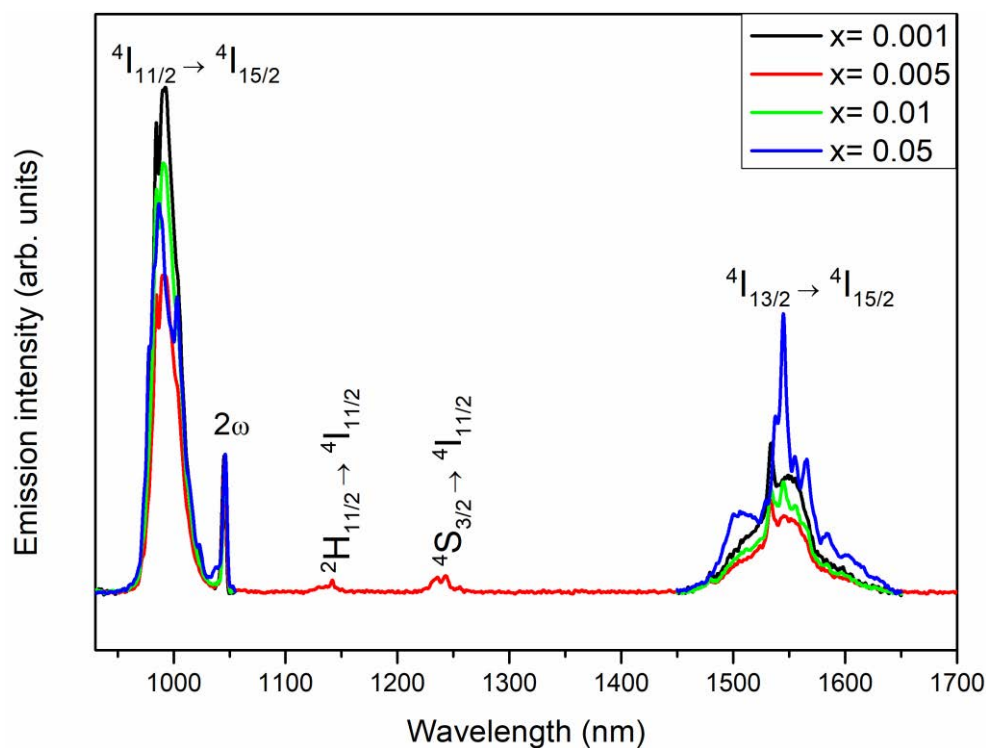


Figura 6-12. Espectro de fotoluminiscencia en la zona NIR del espectro obtenido en las muestras de  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$  ( $x = 0.001, 0.005, 0.01$  y  $0.05$ ) bajo excitación continua en 520 nm.

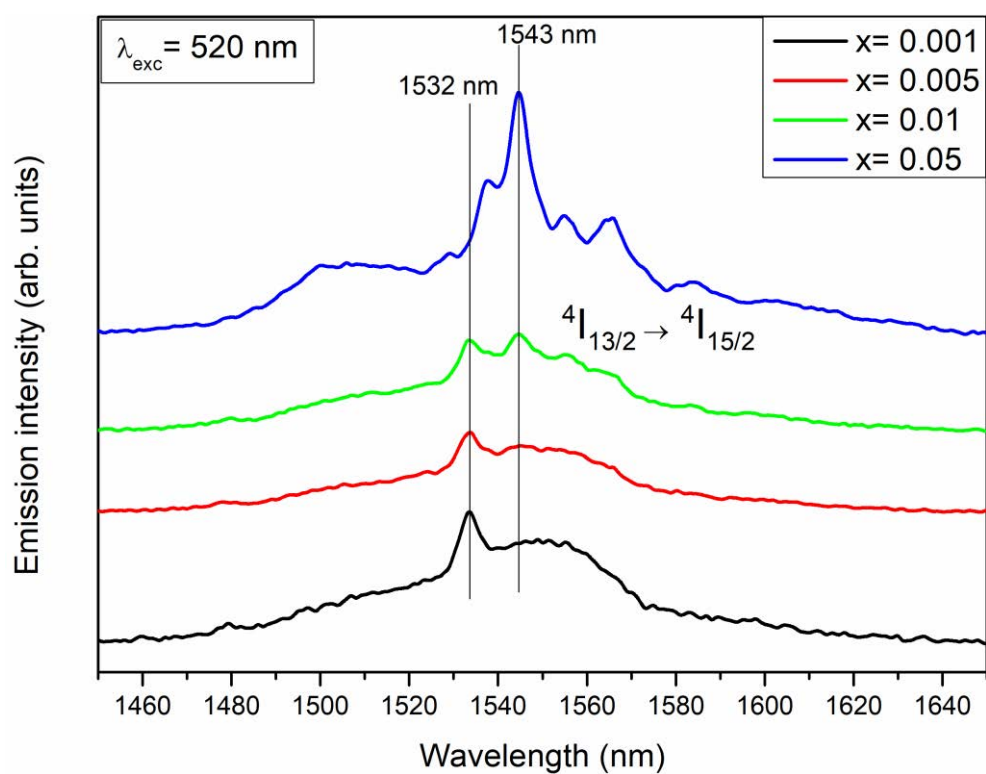


Figura 6-13. Espectro de emisión bajo excitación continua en 520 nm correspondiente a la transición  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  donde se observa un cambio en los picos de emisión conforme aumenta el contenido en erbio en las muestras.

En la Figura 6-13 se observa en detalle la banda de emisión centrada en 1550 nm característica del  $\text{Er}^{3+}$ . Para la muestra con menor concentración nominal de erbio ( $x=0.001$ ) se aprecia una banda ancha con un pico de emisión estrecho que para la muestra  $x=0.001$  aparece centrado en 1532 nm. Conforme aumenta el contenido en erbio la forma de la banda va cambiando y se aprecia la aparición de otros picos adicionales, a longitudes de onda más altas, cuya intensidad aumenta con la concentración de erbio en la muestra hasta obtener, para la muestra de concentración más elevada ( $x=0.05$ ) una banda de emisión con una estructura mucho más acusada, dominada por un pico central con el máximo de emisión en 1543 nm. Esta emisión infrarroja de la muestra  $x=0.05$  se asemeja mucho a la emisión obtenida en las muestras de  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ , y el máximo de emisión coincide con el obtenido para esas muestras. Este hecho está relacionado con el aumento de las fases secundarias presentes en la muestra  $x=0.05$ , tal y como se aprecia en la Tabla 13 (ver Figura 5-16 también). Dado que la concentración de  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  en estas muestras, aunque elevada es minoritaria, este hecho podría indicar una muy alta eficiencia luminiscente en el sistema weberita (si asumimos que la eficiencia de los procesos luminiscentes en los sistemas perovskita y weberita son similares entre sí) combinada con una preferencia del erbio por incorporarse en la estructura  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  frente a la estructura perovskita.

En la Figura 6-14 se muestran los espectros de luminiscencia obtenidos para las mismas muestras bajo excitación con un diodo láser de 488 nm. En este caso se observan fuertes diferencias en los espectros obtenidos en comparación con los obtenidos bajo excitaciones en otras longitudes de onda (ver figuras Figura 6-9 y Figura 6-11). Para la emisión verde, la intensidad de la transición  $^2\text{H}_{11/2}$  es menor que la  $^4\text{S}_{3/2}$ , al contrario de lo que ocurría bajo excitación en 270 nm, y, como ocurría bajo excitación en 520 nm, la emisión IR de 850 nm es bastante importante. Pero, sin duda la diferencia más acusada es que la emisión roja de 710 nm es ahora comparable con la emisión verde e incluso domina el espectro a bajas concentraciones, es decir, la mayor intensidad de emisión se obtiene de nuevo para la muestra de menor concentración ( $x=0.001$ ). Sobre el origen de esta luminiscencia hablaremos posteriormente, baste aquí resaltar el hecho de que la intensidad de esta banda es mayor cuanto menor es la cantidad de erbio presente en las muestras.

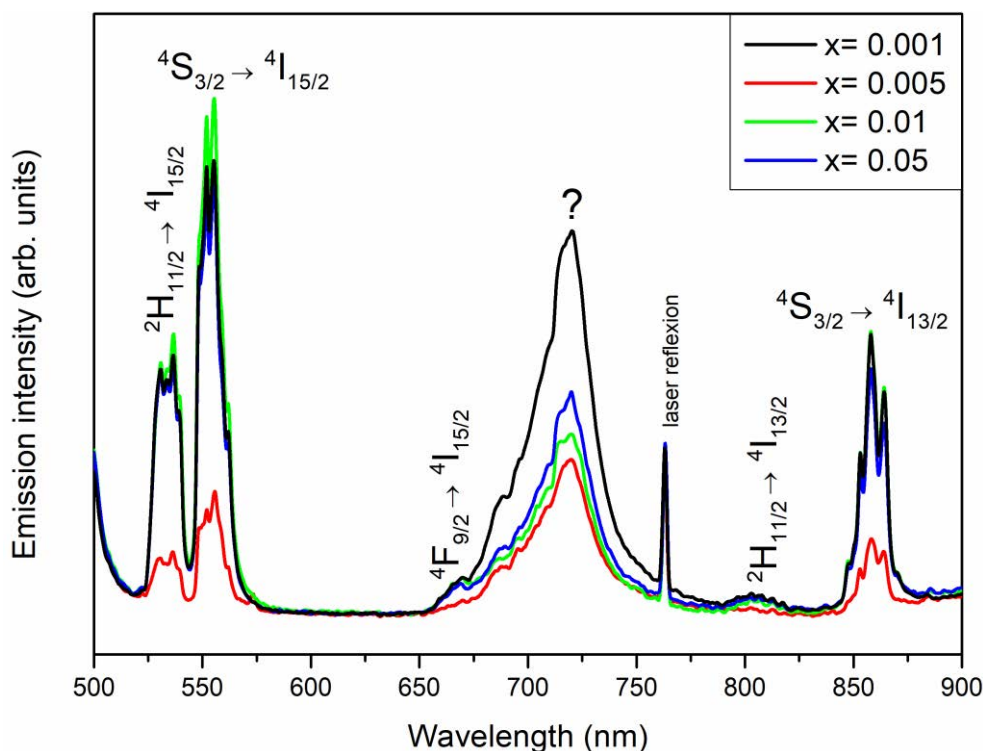


Figura 6-14. Espectro de fotoluminiscencia en la zona visible-NIR del espectro obtenido en las muestras de  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$  ( $x = 0.001, 0.005, 0.01$  y  $0.05$ ) bajo excitación continua en 488 nm.

En la Figura 6-15 se muestra la emisión obtenida, bajo excitación UV (270 nm), para este sistema (la fase perovskita) comparada con la obtenida para la fase granate bajo la misma longitud de onda de excitación. Puede apreciarse que ambas emisiones presentan una gran similitud en cuanto a posiciones, intensidades relativas y anchura de las diferentes bandas de emisión. La diferencia fundamental entre ellas es la intensidad de la emisión centrada en 710 nm, que es mucho más intensa en la muestra con estructura perovskita y parece una emisión característica de esta estructura. También se observa una luminiscencia ancha en la zona azul del espectro, centrada en 410 nm. En el capítulo 4, se señaló que esta luminiscencia azulada podía estar asociada con la emisión de centros absorbentes en el KBr, como con la luminiscencia del complejo niobio-oxígeno. Dado que en las muestras de fase perovskita, estudiadas en este capítulo, no se ha utilizado el KBr como medio dispersante, esta emisión ancha solo puede provenir de la luminiscencia de los complejos niobio-oxígeno. Dado que la emisión azulada es más intensa en la estructura perovskita que en el granate, parece apuntar a que la estructura perovskita es un sistema con más tendencia al desorden que permite más fácilmente y/o en mayor cantidad la producción de vacantes aniónicas, lo cual da lugar a un aumento en la emisión de los grupos niobato.



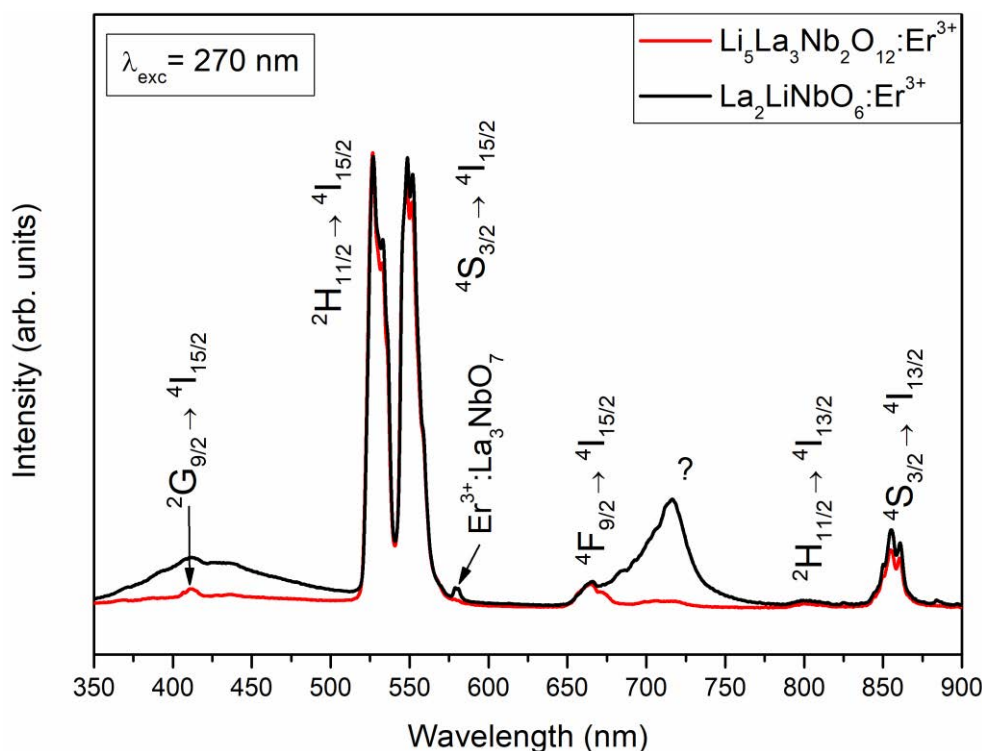


Figura 6-15. Comparación de las emisiones normalizadas en la zona visible-NIR de la estructura granate y perovskita bajo excitación en 270 nm con la lámpara de Hg-Xe.

### *Espectroscopía de excitación*

El espectro de excitación para la luminiscencia centrada en 548 nm se puede observar en la Figura 6-16. En la franja 300-500 nm se aprecian claramente las transiciones asignables al  $\text{Er}^{3+}$  desde el estado fundamental a los diferentes estados excitados etiquetados en la Figura 6-16. El espectro está dominado por una banda muy intensa centrada en 380 nm correspondiente al multiplete hipersensitivo  $^4\text{G}_{11/2}$ . Centrada en 270 nm se puede observar una banda de transferencia de carga relacionada con el complejo niobato  $[\text{NbO}_6]^{7-}$  tal y como se comentó en capítulos anteriores.

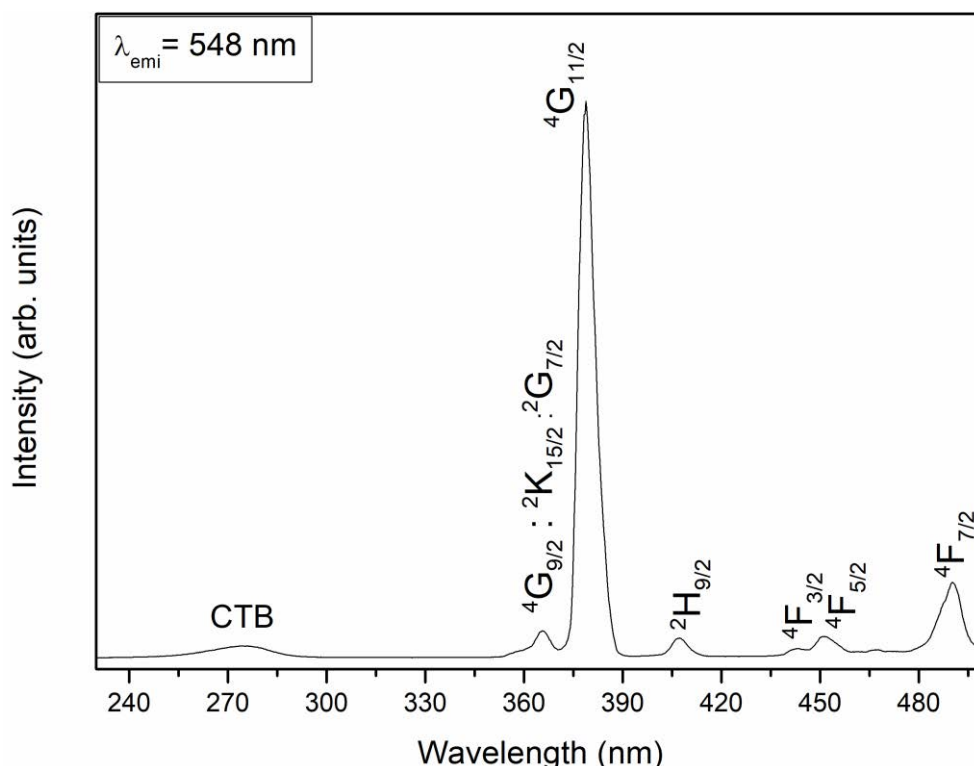


Figura 6-16. Espectro de excitación recogido en 548 nm para la muestra  $\text{La}_{1.99}\text{Er}_{0.001}\text{LiNbO}_6$  donde se aprecian las transiciones correspondientes al  $\text{Er}^{3+}$  junto con una banda de transferencia de carga.

Con el fin de comprender la procedencia de la emisión roja centrada en 710 nm se realizó un espectro de excitación recogiendo dicha luminiscencia. Este espectro, sin corregir por la intensidad de excitación, se muestra en la Figura 6-17. En él se aprecia una banda de excitación muy intensa y ancha, centrada en 346 nm junto con otra banda, de menor intensidad centrada en 480 nm. Esta segunda banda tiene solapada una estructura característica de la emisión del xenón y que debemos asociar con la lámpara utilizada como fuente de excitación y que debe desaparecer al corregir el espectro por la fuente de excitación. Esta banda de menor intensidad (sin la estructura correspondiente al xenón) es la responsable de la fuerte emisión de 710 nm observada bajo excitación a 488 nm (Figura 6-14).

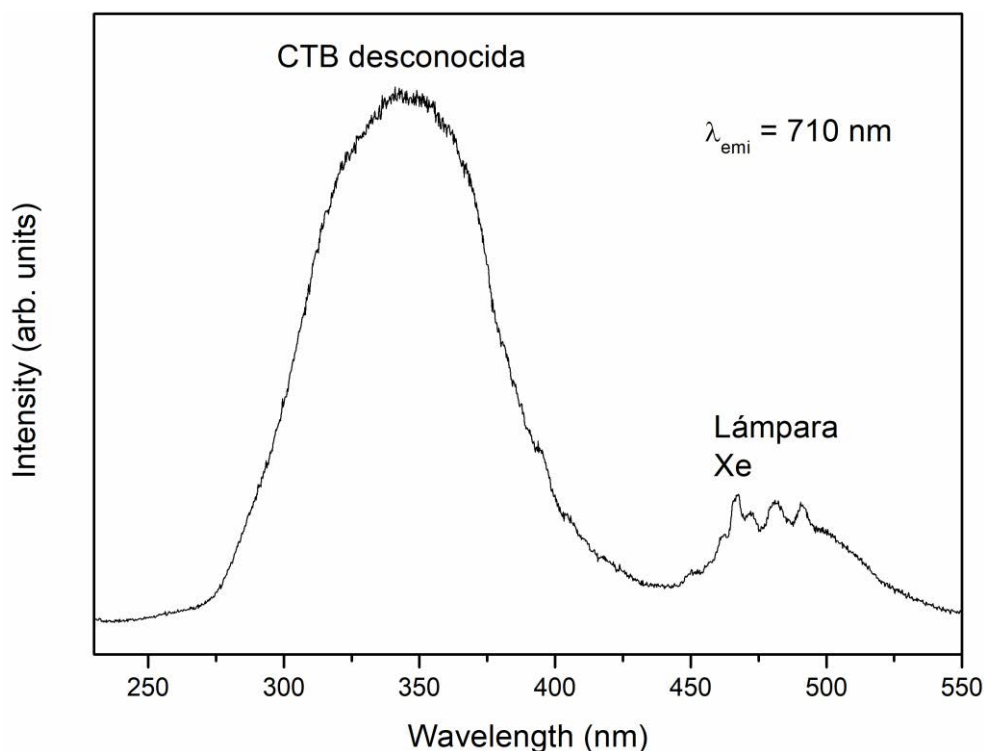


Figura 6-17. Espectro de excitación recogido en 710 nm para la muestra con  $x=0.001$ .

Debido a que esta doble banda de excitación no se observó en el espectro de excitación recogido en 548 nm (Figura 6-16), no parece estar relacionada con ninguna luminiscencia ni transferencia de energía hacia el  $\text{Er}^{3+}$ . Para verificar esta afirmación, se realizó un espectro de luminiscencia sobre una muestra de  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$  preparada intencionadamente sin erbio (Figura 6-18), obteniéndose el mismo espectro de luminiscencia que para la muestra con menor contenido de erbio ( $x=0.001$ ). Por tanto, confirmamos que la emisión roja centrada en 710 nm proviene de una luminiscencia intrínseca de la matriz. Este fenómeno explica que la luminiscencia más intensa centrada en 710 nm se obtuviera para la muestra  $x=0.001$  en todas las longitudes de onda de excitación usadas, debido a que es la muestra “más pura”, en el sentido en que contiene menor cantidad de fases secundarias y mayor porcentaje de fase perovskita tal y como se muestra en la Tabla 13.

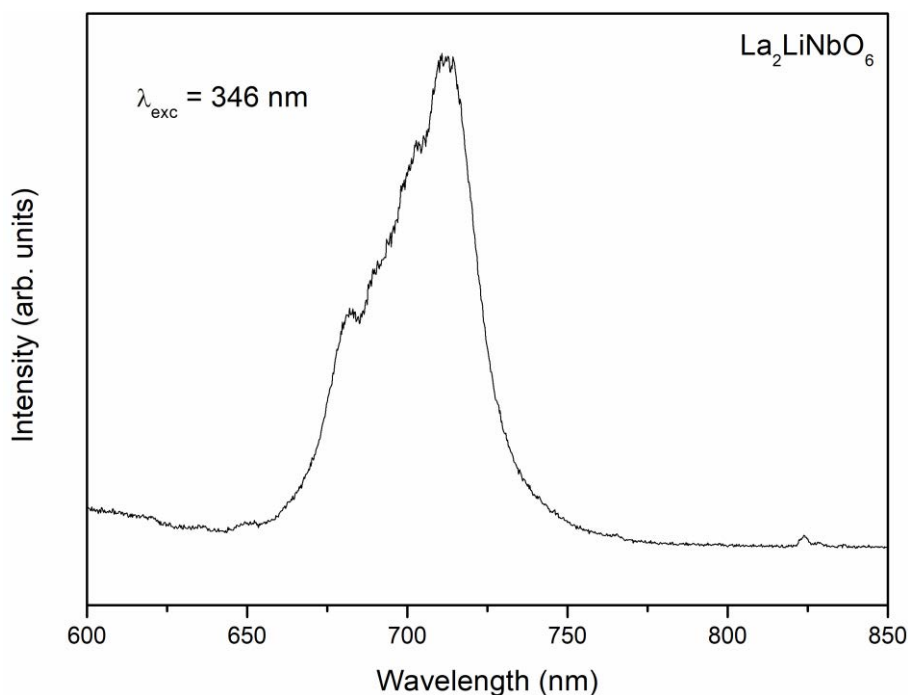


Figura 6-18. Espectro de luminiscencia para una muestra sin erbio ( $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$ ) bajo excitación en 346 nm.

### *Espectroscopía de luminiscencia no lineal (upconversion)*

Como se ha podido observar en los apartados anteriores, la muestra con menor contenido en erbio ( $x=0.001$ ) presenta el menor contenido de fases secundarias y el mayor porcentaje de fase perovskita. Por este motivo se eligió esta muestra ( $x=0.001$ ) para la realización de las medidas de este apartado. Las medidas de up-conversion se realizaron excitando la muestra con una longitud de onda de 980 nm, produciéndose la absorción de estados excitados desde el multiplete  $^4\text{I}_{11/2}$ , de manera que se puebla el multiplete  $^4\text{F}_{7/2}$  mediante un proceso a dos fotones (ver esquema en Figura 6-21). En la Figura 6-19 se muestra el espectro de luminiscencia obtenida en la zona visible del espectro bajo excitación en 980 nm (en upconversion), en función de la potencia de excitación. Se pueden apreciar de nuevo las dos bandas en la zona verde del espectro, correspondientes a las transiciones  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  y  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , que dominan el espectro, correspondiendo la mayor intensidad de emisión a la transición  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . También se observa la emisión roja centrada en 665 nm, con una intensidad mucho menor que la emisión verde. No se observa, sin embargo, la banda de emisión en 710 nm, confirmando que esta emisión no es asociable al erbio. En la Figura 6-20 se muestra el espectro de emisión obtenido, en función de la potencia, para la banda infrarroja principal, que corresponde a la transición  $^4\text{I}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ .

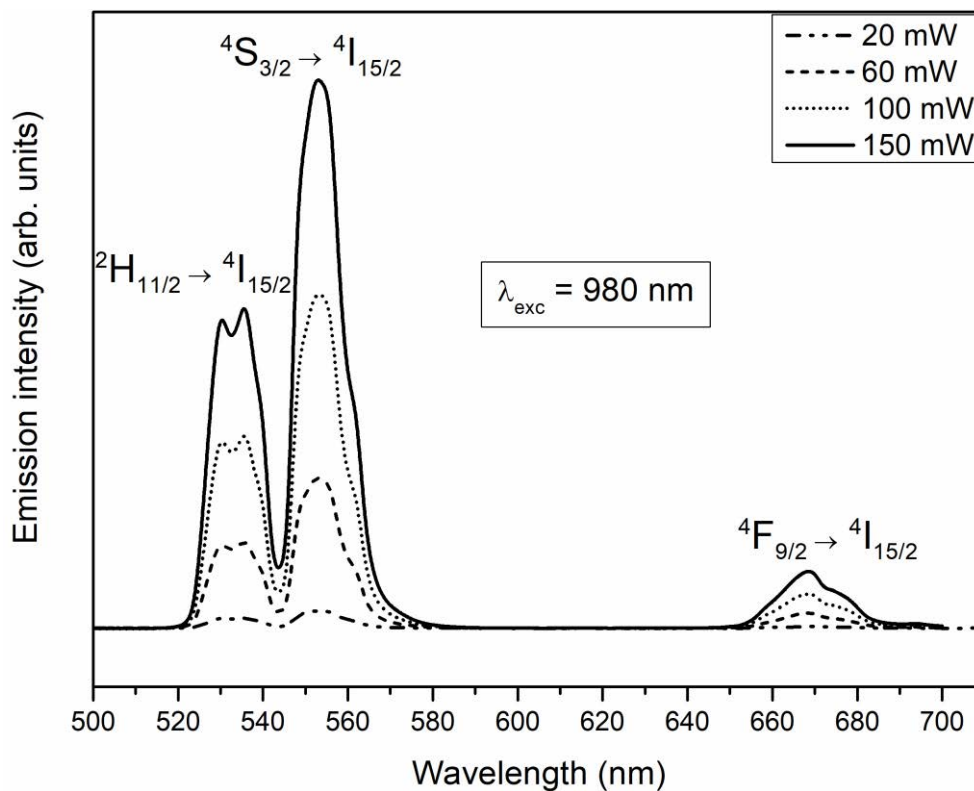


Figura 6-19. Espectro de fotoluminiscencia upconvertida en la franja visible de la muestra  $\text{La}_{1.99}\text{Er}_{0.01}\text{LiNbO}_6$  bajo excitación con un diodo láser de 980 nm.

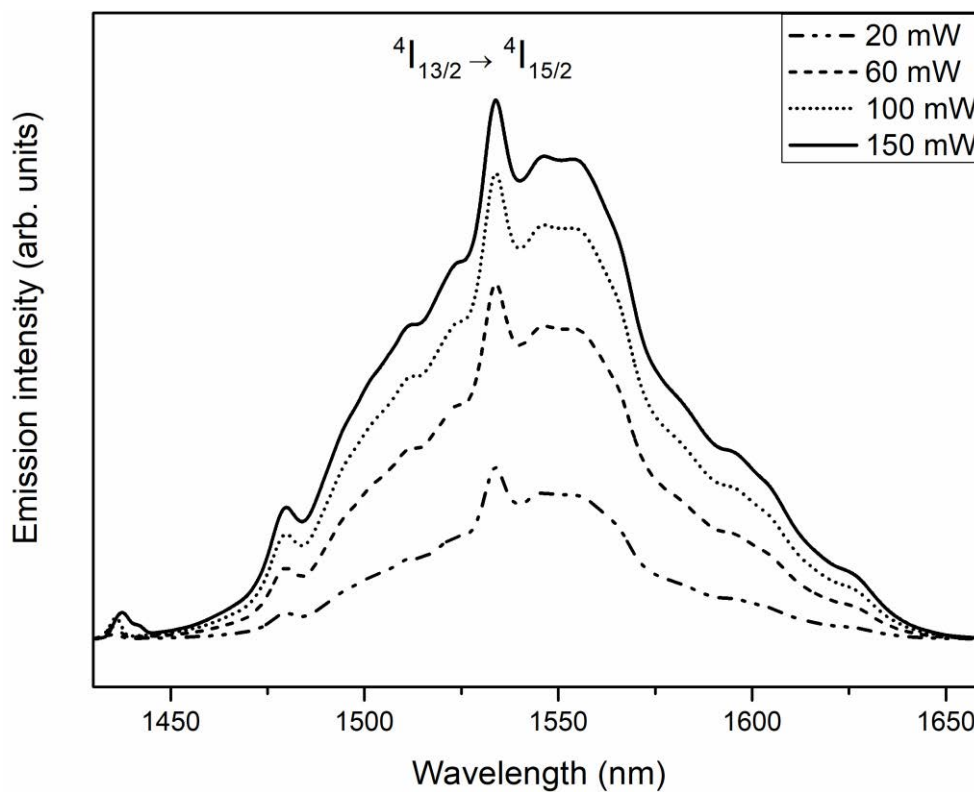


Figura 6-20. Espectro de fotoluminiscencia en la franja infrarroja de la muestra  $\text{La}_{1.99}\text{Er}_{0.01}\text{LiNbO}_6$  bajo excitación con un diodo láser de 980 nm.

Como se puede apreciar en las figuras anteriores, hay un aumento de la intensidad de luminiscencia al aumentar la potencia del diodo, cuya evolución se muestra, en escala logarítmica, en la Figura 6-21 para las transiciones  $^2H_{11/2}:^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$  y  $^4I_{13/2}$ .

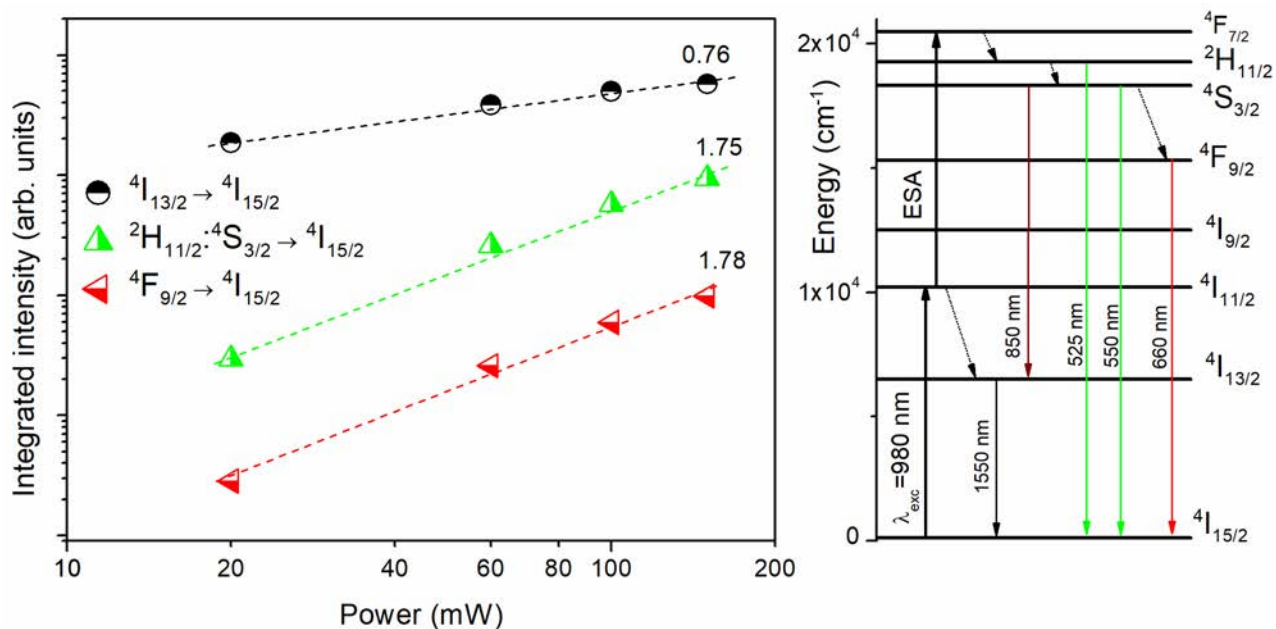


Figura 6-21. Emisión total en función de la potencia para la muestra  $La_{1.99}Er_{0.01}LiNbO_6$  correspondiente a los multipletes  $^2H_{11/2}:^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$  y  $^4I_{13/2}$ .

En la Figura 6-21 se observa un comportamiento lineal en función de la potencia de excitación, en el cual la pendiente de las rectas de ajuste indica el número de fotones involucrados en el proceso. En el caso del nivel  $^4I_{13/2}$  la pendiente de 0.76 indica un proceso en el que solo se encuentra involucrado un fotón, pero está teniendo lugar una pérdida de población desde ese nivel. En las emisiones visibles, al tratarse de un proceso no lineal en el que intervienen dos fotones, la pendiente es de 1.75 y 1.78 para las emisiones de los niveles  $^2H_{11/2}:^4S_{3/2}$  y  $^4F_{9/2}$  respectivamente. En este caso la luminiscencia roja es muy inferior a la verde y sugiere que la población del multiplete  $^4F_{9/2}$  proviene únicamente del decaimiento no radiativo desde los niveles verdes inmediatamente superiores. Este proceso explicaría la reducción del valor de la pendiente de la emisión verde desde su valor teórico de 2. De igual manera, el nivel  $^4F_{9/2}$  perdería población por medio de desexcitación no radiativa reduciendo el valor teórico de 2. La reducción del valor de la pendiente de la emisión infrarroja puede estar debido a una saturación del nivel  $^4I_{13/2}$  [124]. Como se ha visto en las medidas de luminiscencia con energías mayores ( $\lambda=520$  nm), el nivel  $^4I_{13/2}$  recibe población por medio del decaimiento radiativo desde

los niveles  $^2\text{H}_{11/2}$ : $^4\text{S}_{3/2}$  y, precisamente éste, puede ser el motivo de la saturación de dicho multiplete.

### *Análisis de vidas medias*

La muestra  $\text{Li}_5\text{La}_{2.95}\text{Er}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  fue excitada bajo luz pulsada en 532 nm para estudiar el decaimiento temporal de las poblaciones de los niveles  $^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  y  $^2\text{H}(2)_{11/2}$ : $^4\text{S}_{3/2}$  mediante las transiciones radiativas al estado fundamental, centradas en 1530, 980 y 550 nm respectivamente. Las medidas obtenidas para las emisiones infrarrojas ( $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  y  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) presentan un decaimiento exponencial simple, con vidas medias de 4.47 y 1.34 ms respectivamente independientemente de la concentración de Erblio incorporado en las muestras (Figura 6-22 y Figura 6-23). La emisión de la muestra con  $x = 0.1$  presentaba muy baja intensidad de emisión en la zona infrarroja, por lo que no se ha representado.

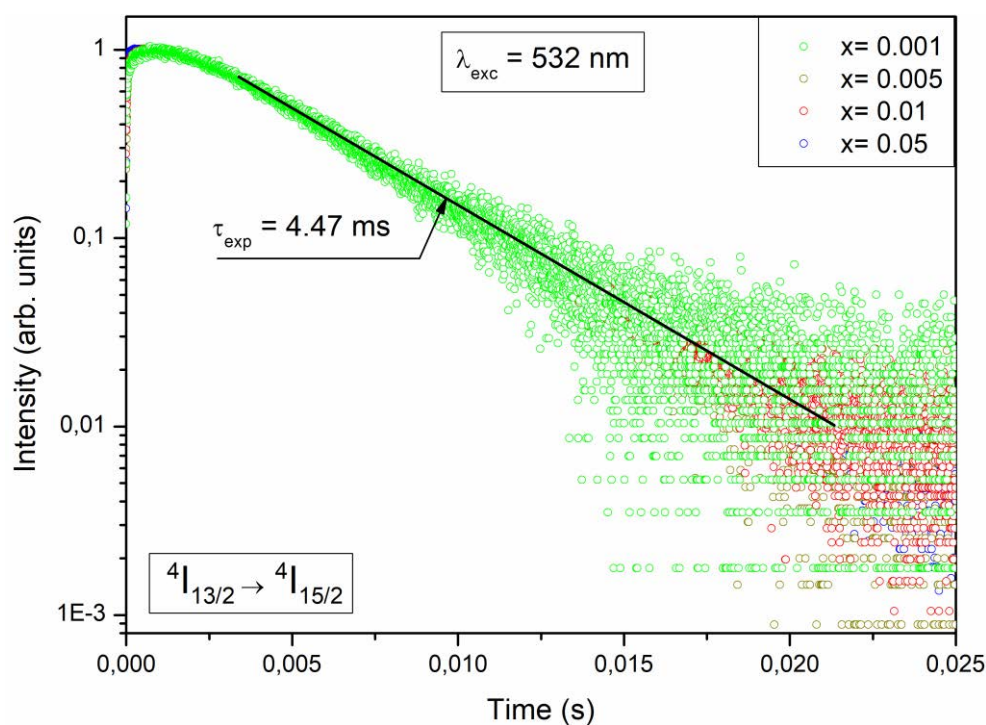


Figura 6-22. Evolución temporal de la luminiscencia correspondiente a la banda de emisión  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  en las muestras de  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$  con  $x = 0.001$ ,  $0.005$ ,  $0.01$  y  $0.05$ .



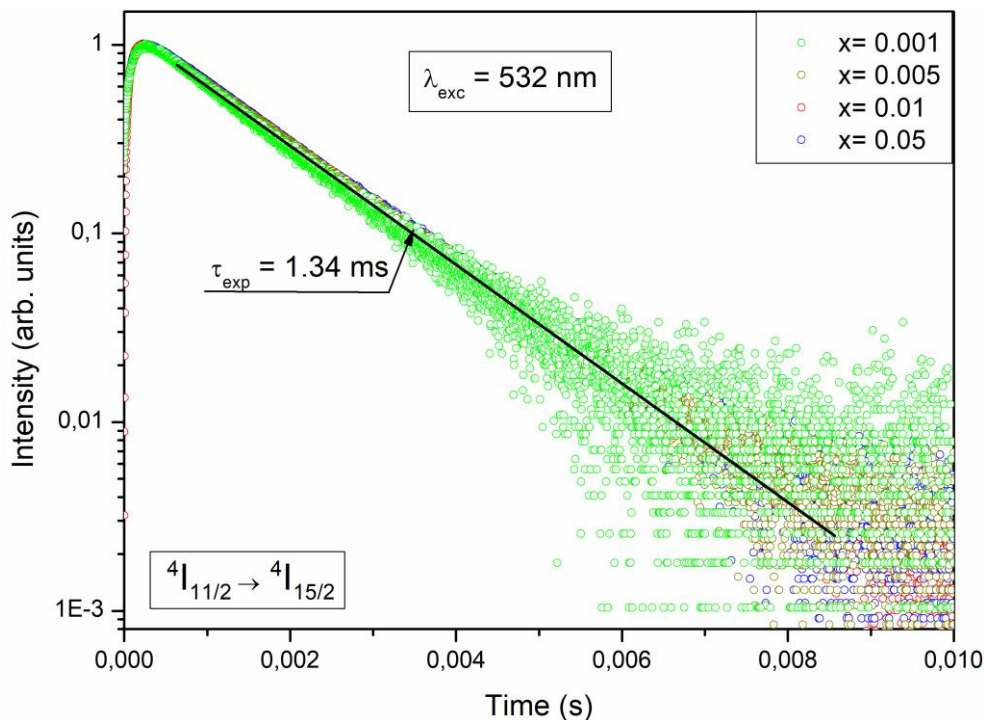


Figura 6-23. Evolución temporal de la luminiscencia correspondiente a la banda de emisión  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  en las muestras de  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$  con  $x = 0.001$ ,  $0.005$ ,  $0.01$  y  $0.05$ .

Por el contrario, en la Figura 6-24 se puede observar claramente una variación en la forma del decaimiento temporal en función de la concentración de Erblio en las muestras. Para bajas concentraciones ( $x \leq 0.01$ ) se observa un decaimiento idéntico para las tres muestras que no puede ser descrito por medio de una exponencial simple. Se ha obtenido un buen ajuste por medio del modelo de Inokuti-Hirayama [137], considerando una interacción dipolo-dipolo con un valor de vida media radiativa de  $118 \mu\text{s}$ . Este modelo considera la probabilidad de transferencia de energía entre centros emisores de la perovskita o de las fases secundarias presentes. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de erbio este modelo comienza y se obtiene un mejor ajuste por medio de dos exponenciales. Esto es probablemente debido a la competencia de otros procesos (difusión) asociados al elevado número de centros cercanos, así como a las distorsiones introducidas al aumentar la concentración de erbio y otros defectos estructurales (fundamentalmente defectos asociados con la estructura policristalina del sistema, con tamaños cristalinos pequeños, y a las fronteras de grano). No solo aumenta la concentración de erbio en la perovskita, sino que el porcentaje de las fases secundarias también se incrementa, tal y como se vio en el estudio de rayos X. La vida media para los decaimientos doblemente exponenciales se calcula como una vida promedio, expresada de la forma:



$$\langle \tau_{av} \rangle = \frac{\int t I(t) dt}{\int I(t) dt}$$

y se observa que la vida media de los niveles  $^2\text{H}_{11/2} : ^4\text{S}_{3/2}$  va disminuyendo para las muestras de más alta concentración, obteniendo unos valores de vida media de 98  $\mu\text{s}$  y 84  $\mu\text{s}$  para las muestras  $x=0.05$  y  $0.1$  respectivamente, de modo que nos acercamos al valor obtenido para el sistema  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  (61  $\mu\text{s}$ ).

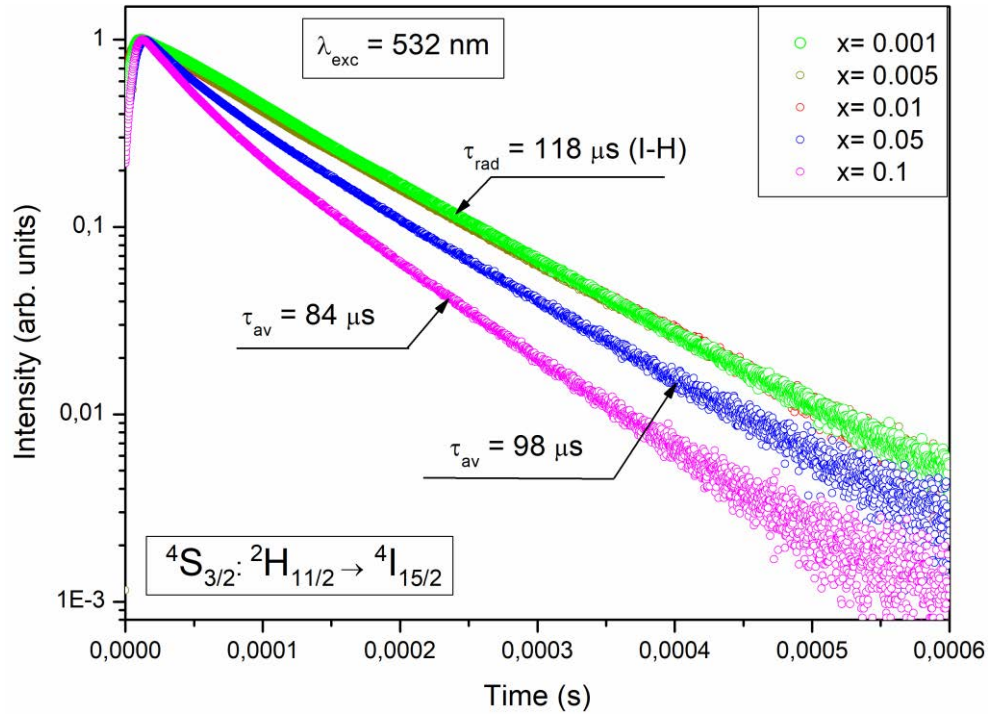


Figura 6-24. Evolución temporal de la luminiscencia correspondiente a la banda de emisión  $^2\text{H}_{11/2} : ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  en las muestras de  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$  con  $x=0.001, 0.005, 0.01, 0.05$  y  $0.1$

#### 6.4. Conclusiones

Se han preparado muestras con fórmula nominal  $\text{La}_{2-x}\text{Er}_x\text{LiNbO}_6$  ( $x=0, 0.001, 0.005, 0.01, 0.05$  y  $0.1$ ) mediante el método de reacción de estado sólido. Mediante el estudio combinado de XRD y SEM-EDS, se ha comprobado que se forma una fase mayoritaria  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$  y dos fases secundarias minoritarias identificadas como  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  y  $\text{LaNbO}_4$ . Las muestras presentan una estructura tipo perovskita doble (grupo espacial  $P21/n$ ) deducido mediante el análisis Rietveld de los patrones de difracción de rayos X, y el parámetro estructural

de la celda unidad permanece prácticamente constante a lo largo de la serie. Los resultados muestran una efectiva sustitución de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Er}^{3+}$  en la estructura.

Los espectros de luminiscencia obtenidos muestran fuertes emisiones, mediante excitación en el borde de absorción del material en 270 nm, en 980 nm, 1.54  $\mu\text{m}$  y una intensa emisión verde centrada en 525-550 nm que domina el espectro de emisión visible. Se observa una intensidad de emisión similar en las dos bandas centradas en la zona verde. Con otras longitudes de onda de excitación se observa que la emisión de la banda correspondiente a la transición  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  es menos intensa que la  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , aunque su intensidad sigue siendo mayor de la esperada a temperatura ambiente. Al comparar este sistema con el sistema  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  podemos observar ciertas similitudes. El parámetro de red no se ve reducido con el aumento de erbio en las muestras, y las intensidades relativas de emisión en la zona verde son similares en ambos sistemas. A pesar de no haber podido obtener el factor térmico isotrópico para el sistema  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$ , la similitud entre ambos sistemas apunta a que de nuevo el ion niobio está soportando la estructura (posiblemente relacionado con la presencia del litio) y los iones erbio tienen una elevada movilidad en sus posiciones de red, por lo que actúan como si estuviesen a una temperatura mayor de la que realmente están.

Mediante la excitación con luz infrarroja se observa una luminiscencia de “upconversion” en la zona visible del espectro. El estudio de esta luminiscencia en función de la potencia de excitación ha permitido obtener unos valores de pendiente de 0.76, 1.75 y 1.78; para las transiciones  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}; ^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  y  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  respectivamente, lo que sugiere un proceso de absorción de dos fotones IR para dar lugar a la emisión verde y roja, con una pérdida de eficiencia debido al decaimiento no radiativo desde los niveles emisores. La pendiente de la emisión IR sugiere la pérdida de eficiencia de emisión debido a la saturación de este nivel. En la zona infrarroja presenta fuertes emisiones en dos de las ventanas biológicas (850 nm y 1500 nm).

Bajo excitación UV se obtiene una luminiscencia característica de este sistema centrada en 710 nm que no procede de la emisión del  $\text{Er}^{3+}$ , sino que está relacionada con la matriz del sistema, y cuyo origen queda fuera del ámbito de nuestro estudio.

Mediante el análisis de las curvas de decaimiento temporal de la luminiscencia para los principales canales de emisión, bajo la excitación a 532 nm, se han obtenido las vidas medias experimentales del  $\text{Er}^{3+}$  en este sistema para las concentraciones estudiadas. En el caso de las luminiscencias infrarrojas centradas en 980 y 1550 nm se observa un decaimiento que se puede ajustar por medio de una exponencial simple independiente de la concentración de erbio,

obteniendo unos valores de vida media experimental de 4.47 ms y 1.34 ms. La emisión desde los niveles  $^2\text{H}_{11/2}$ : $^4\text{S}_{3/2}$  presenta una variación respecto a la concentración de erbio. Para las muestras de menor concentración ( $x < 0.05$ ) se observa un comportamiento idéntico, que puede ser ajustado por medio del modelo de Inokuti-Hirayama, con interacción dipolo-dipolo, obteniéndose una vida media radiativa de 118  $\mu\text{s}$ . A medida que aumenta la concentración de erbio la vida media disminuye y el modelo I-H deja de ser válido, ajustándose mejor por medio de dos exponenciales. Esto indica que el sistema sufre un proceso de distorsión con la concentración de impureza, dado que a bajas concentraciones de impureza (el sistema está en fase perovskita “más pura”) predomina la transferencia de energía tipo dipolo-dipolo. Al aumentar la concentración de erbio el sistema se hace más desordenado, las fases secundarias aumentan y predomina el comportamiento bi-exponencial, que parece estar relacionado con el reducido tamaño de los cristales.



## Capítulo 7. Sistemas monocristalinos irradiados con iones.

### 7.1. Introducción al daño por irradiación

Para entender los efectos de la irradiación de iones en los materiales es necesario comprender cómo interactúan los iones con la materia, es decir, cómo se transfiere la energía de los iones proyectiles a los materiales y cuáles son los principales efectos de los impactos de los iones en el material irradiado. Existen dos procesos fundamentales por los que una partícula cargada (ion) entrega energía cuando pasa a través de un material. Uno es la dispersión elástica debida a la interacción con los núcleos de los átomos del material irradiado, que provoca cambios abruptos en la energía y en la trayectoria del ion incidente. El otro es el producido por las colisiones inelásticas de los iones con los electrones de los átomos del material, produciendo bien la excitación electrónica de dichos átomos, denominada “soft collisions”, o la ionización de estos, conocida como “hard collisions” [138]. Hay que señalar que existen otros posibles procesos por los que el ion acelerado puede transferir su energía al material irradiado dando lugar a reacciones nucleares, debido a las interacciones inelásticas con los núcleos de los átomos, pero son procesos extremadamente raros cuando consideramos las interacciones de los iones con la materia. El predominio de las colisiones elásticas (régimen nuclear) o excitaciones electrónicas (régimen electrónico) dependerá de la masa y la energía (velocidad) de los iones incidentes, pero en cualquier caso las consecuencias principales de ambos procesos son la pérdida de energía de los iones incidentes, que es transferida al material, y el cambio de dirección en su trayectoria inicial [139].

Las colisiones inelásticas (electrónicas) son las principales responsables de la pérdida de energía de las partículas pesadas (iones pesados, también conocidos como *Swift heavy ions*, SHI). En estos casos, aunque la cantidad de energía perdida en cada colisión es muy pequeña, de manera que los iones incidentes sufren pequeñas deflexiones angulares que son insignificantes, sí es cierto que se producen muchas colisiones electrónicas y los iones incidentes pierden toda su energía en distancias cortas. En este proceso, cuando se produce la ionización, se emiten electrones muy energéticos (llamados rayos D, electrones delta o electrones de choque) y pueden causar una ionización secundaria.

En las colisiones elásticas (nucleares) se transfiere muy poca energía en comparación con las colisiones electrónicas. Sin embargo, en el régimen nuclear, se pueden producir defectos puntuales y cascadas de defectos que generan modificaciones estructurales como desórdenes topológicos o químicos, hinchazón, transformaciones de fase o amorfización [140]. Cuando la cantidad de energía cinética que se transfiere en una colisión es superior a un valor mínimo (energía de desplazamiento de umbral), el átomo golpeado es expulsado de su posición en la red creándose un par de Frenkel (una vacante y un intersticial). Si la energía transferida no es muy alta, el átomo probablemente regresará a su sitio; pero si la energía cinética transferida es lo suficientemente alta, el átomo no se recombinará con su vacante y, además, podrá producir desplazamientos secundarios y vacantes adicionales (cascadas de desplazamiento). El número de desplazamientos por átomo (dpa) equivalente al número de veces que cada átomo en el material ha sido desplazado de su sitio original en la red, está directamente relacionado con el número de Frenkel y comúnmente es utilizado como una medida de la cantidad de daño por radiación producido en el material.

La magnitud cuantitativa que mide la cantidad de energía que el ion acelerado pierde por unidad de longitud atravesada en el material irradiado, bien sea debido a procesos nucleares o electrónicos, es el conocido como poder de frenado “stopping power”, definido por  $S_{e,n} = -\left(\frac{dE}{dx}\right)_{e,n} [keV/nm]$ , donde  $E$  es la energía del ion,  $x$  es la longitud de penetración en el material y los subíndices  $e$  y  $n$  se refieren a procesos electrónicos y nucleares, respectivamente. La pérdida total de energía por unidad de longitud es  $S = S_e + S_n$ . De hecho,  $S_e$  y  $S_n$  son fuerzas y no potencias, ya que se calculan como energía dividida por la distancia (1 Newton = 1 Joule / metro), pero siempre se le denomina poder o potencia de frenado en lugar llamarles fuerzas de frenado. El signo menos se debe a que el término  $\left(\frac{dE}{dx}\right)$  es negativo (ya que representa la pérdida de energía por unidad de longitud) pero los valores  $S_e$  y  $S_n$  siempre se dan como cantidades positivas.

Otra magnitud importante a tener en cuenta cuando se trabaja con irradiaciones de iones es el rango de penetración de los iones en el material irradiado. Es evidente que cuando los iones han perdido toda su energía, quedan finalmente implantados en el material. El rango de iones ( $R$ ) es la distancia total recorrida por el ion incidente en el material objetivo. Como el ion no se desplaza en una trayectoria recta a lo largo de su dirección incidente, se define el rango

proyectado ( $R_p$ ) como la proyección de la trayectoria iónica a lo largo de su dirección incidente y corresponde a la penetración del ion medido desde la superficie del material irradiado.

Las trayectorias de los iones en el material dependen de su rango de energía (y, por lo tanto, del tipo predominante de colisiones: nuclear o electrónica). En las colisiones nucleares, los iones sufren una desviación importante en su trayectoria incidente, mientras que, en las colisiones electrónicas, las desviaciones angulares de los iones son insignificantes. La Figura 7-1 muestra a modo de ejemplo una simulación obtenida con el programa de SRIM para las trayectorias seguidas por los iones de Br irradiados en una lámina de silicio cristalino. Se puede observar que a bajas energías (<100 keV), Figura 7-1a, donde el régimen nuclear domina, los iones sufren desviaciones aleatorias de su dirección inicial y se produce una gran dispersión. En cambio, en la Figura 7-1b para energías más altas de los iones de Br (~ MeV) el régimen electrónico domina al comienzo de las trayectorias y los iones no se desvían significativamente (sus trayectorias son prácticamente rectas); sin embargo, al final del camino, cuando la energía de los iones es baja, las colisiones nucleares son las que dominan y los iones sufren importantes desviaciones.

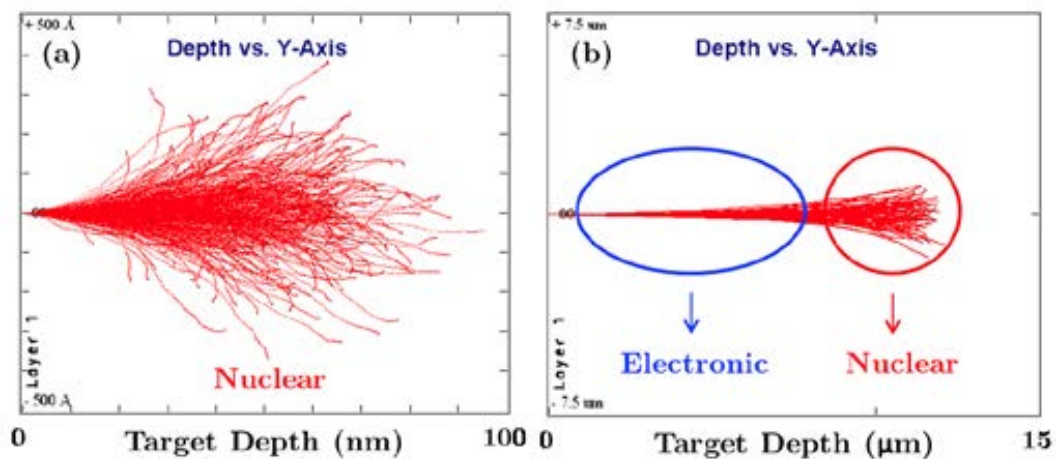


Figura 7-1. Simulaciones mediante el programa SRIM de las trayectorias de los iones  $Br^{7+}$  irradiados sobre una lámina de silicio para a) energías <100 keV y b) energías del orden de los MeV.

Los valores del poder de frenado electrónico,  $S_e$ , del poder de frenado nuclear,  $S_n$ , y del rango de iones,  $R_p$ , se calculan para diferentes iones, energías y materiales a irradiar utilizando el grupo de programas SRIM (*the Stopping and Range of Ions in Matter*) [141], [142]. Uno de los programas (*Stopping/ Range Tables*) proporciona tablas con los valores de  $S_e$ ,  $S_n$ ,  $R_p$  y el

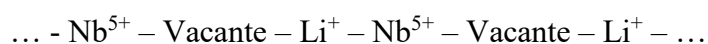
desdoblamiento (la raíz cuadrada de la varianza de  $R_p$ ) para diferentes energías iónicas. Por otro lado, el programa TRIM (*the TRansport of Ions in Matter*) proporciona la distribución final en 3D de los iones y de todos los fenómenos cinéticos producidos en el material irradiado utilizando cálculos en base al modelo Monte Carlo, el cual da un valor aleatorio del parámetro de impacto de cada partícula.

## 7.2. LiNbO<sub>3</sub> y LiTaO<sub>3</sub> implantados con iones bromo

### 7.2.1. Introducción y estructura cristalina

El niobato de litio es un material que no se encuentra en la naturaleza. A temperatura ambiente es un material sólido incoloro y transparente en la zona del espectro comprendida entre 250 – 5000 nm, y presenta propiedades ferroeléctricas. Fue sintetizado por primera vez en 1949 por Matthias y Remeika [143], aunque el interés desde el punto de vista de la ciencia de materiales comienza a crecer en 1965 cuando Ballman logra su crecimiento mediante la técnica Czochralski [144]. Es uno de los cuatro óxidos pertenecientes al sistema binario Li<sub>2</sub>O – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Li<sub>2</sub>Nb<sub>8</sub>O<sub>21</sub>, LiNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>. El tantalato de litio fue sintetizado por Ballman al mismo tiempo que el niobato de litio, y ambos sistemas son isoestructurales, por lo que la estructura cristalina que describiremos a continuación es válida para ambos. Los puntos de fusión correspondientes al LiNbO<sub>3</sub> y LiTaO<sub>3</sub> son 1257 °C y 1650 °C, respectivamente.

El LiNbO<sub>3</sub> pertenece al del sistema cristalino trigonal (romboédrica) con el grupo puntual de simetría no-centrosimétrico C<sub>3v</sub>, que tiene como elemento mínimo de simetría un eje de rotación de orden 3, (3m) contenido en la intersección de tres planos especulares verticales, y que haciendo coincidir con la dirección del eje *c*, se convierte en una dirección preferencial, denominado eje ferroeléctrico. Su estructura puede ser considerada como una red de iones de oxígenos (planos de oxígenos) en un empaquetamiento hexagonal compacto distorsionado en las que la que 2/3 de las posiciones octaédricas son ocupadas por los iones metálicos, 1/3 por iones de Nb<sup>5+</sup> y un 1/3 por iones de Li<sup>+</sup>, considerando la dirección del eje *c*, el ordenamiento que encontramos sería





Dado que estos sistemas pertenecen al sistema cristalino trigonal, es posible definir su celda unidad como una celda hexagonal o romboédrica. La celda hexagonal es la más utilizada en la literatura, ya que en esta representación el eje  $c$  queda perpendicular al eje “ $x$ ” e “ $y$ ”. Las distancias interatómicas vienen recogidas con detalle en [145].

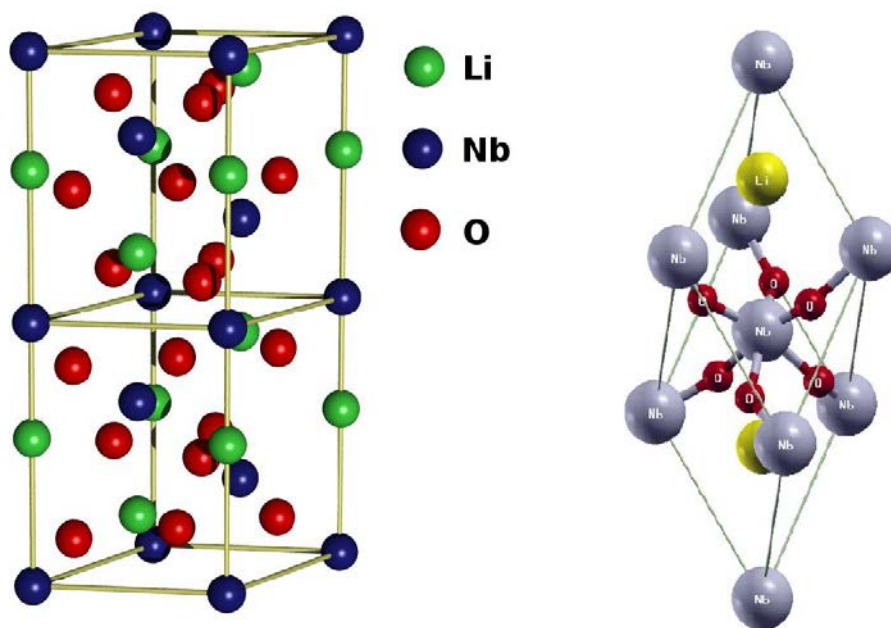


Figura 7-2. Estructura cristalina del niobato de litio (LiNbO<sub>3</sub>)

En estos sistemas la irradiación con iones se utiliza para modificar las propiedades ópticas. La irradiación con iones pesados provoca la creación de una capa amorfa cerca de la superficie, lo que reduce el índice de refracción del material entre un 10 – 20%. [146]. La profundidad de la capa formada depende del tipo de ion irradiado, de la energía y de la fluencia utilizadas. Esta capa amorfa es utilizada para la creación de guías de onda [147], [148].

La formación de la capa amorfa cerca de la superficie modifica la conductividad eléctrica en dichos materiales debido al desplazamiento aniónico respecto de sus posiciones de equilibrio. Esto introduce niveles de energía entre la banda de valencia y la de conducción. En estos casos los cambios en la conductividad eléctrica pueden considerarse un indicador del nivel de amorfización del cristal durante la irradiación “in situ”.

### 7.2.2. Preparación de muestras

Las muestras monocristalinas nominalmente puras de  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiTaO}_3$  se obtuvieron de Rodity and Photox. Las muestras de 1 mm de espesor se cortaron en forma rectangular de manera que quedaran dos cantos paralelos y luego se pulieron, una de las caras pulida a espejo para las medidas ópticas. Las muestras cortadas se implantaron a temperatura ambiente en el CMAM de Madrid, con iones de bromo, a una energía de 40 MeV y fluencias de  $5 \times 10^{12}$ ,  $1 \times 10^{13}$  y  $1 \times 10^{14}$  iones/cm<sup>2</sup>. Tras la implantación y limpieza por ultrasonido en baños templados e independientes de alcohol, acetona y tricloroetileno de alta pureza, a las muestras se le colocaron los electrodos mediante la aplicación con un pincel de un coloide de plata en dos cantos opuestos de las muestras. Posteriormente se sometieron a un proceso de secado en una estufa de IR con el fin de mejorar la adherencia mecánica de las partículas de plata a la superficie de las muestras.

Tabla 15. Resumen de energías y fluencias de implantación en las muestras de  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiTaO}_3$ .

Material	Energía (MeV)	Fluencia (iones/cm2)
$\text{LiNbO}_3$	Virgen	-
	40	$5 \times 10^{12}$
	40	$1 \times 10^{13}$
	40	$1 \times 10^{14}$
$\text{LiTaO}_3$	Virgen	-
	40	$1 \times 10^{13}$
	40	$1 \times 10^{14}$

### 7.2.3. Resultados

#### Caracterización óptica

Las medidas ópticas se realizaron en el laboratorio del CMAM. La irradiación mediante iones pesados con altas fluencias provoca la amorfización de una fina capa cerca de la superficie implantada. Para conocer el espesor de esta capa amorfa se utiliza el método de medida de resonancias descrito anteriormente en las técnicas experimentales, mediante un prisma acoplado a la muestra. A partir de la medida de los ángulos en los que se produce la resonancia se obtienen los índices de refracción efectivos para cada resonancia. Al representar estos valores

frente a  $(m+1)^2$  obtenemos una línea recta de cuya pendiente se extrae el espesor de la capa amorfa. Los espesores obtenidos para la fluencia de  $1 \times 10^{14}$  iones/cm<sup>2</sup> son de 5.8  $\mu\text{m}$  para el caso del LiNbO<sub>3</sub> y 4.3  $\mu\text{m}$  para el caso del LiTaO<sub>3</sub> (Figura 7-3). Estos resultados ponen de manifiesto los diferentes umbrales de amorfización para ambos materiales, siendo el LiTaO<sub>3</sub> un material más duro y difícil de amorfizar, lo que está en sintonía con los valores observados de los puntos de fusión en ambos materiales.

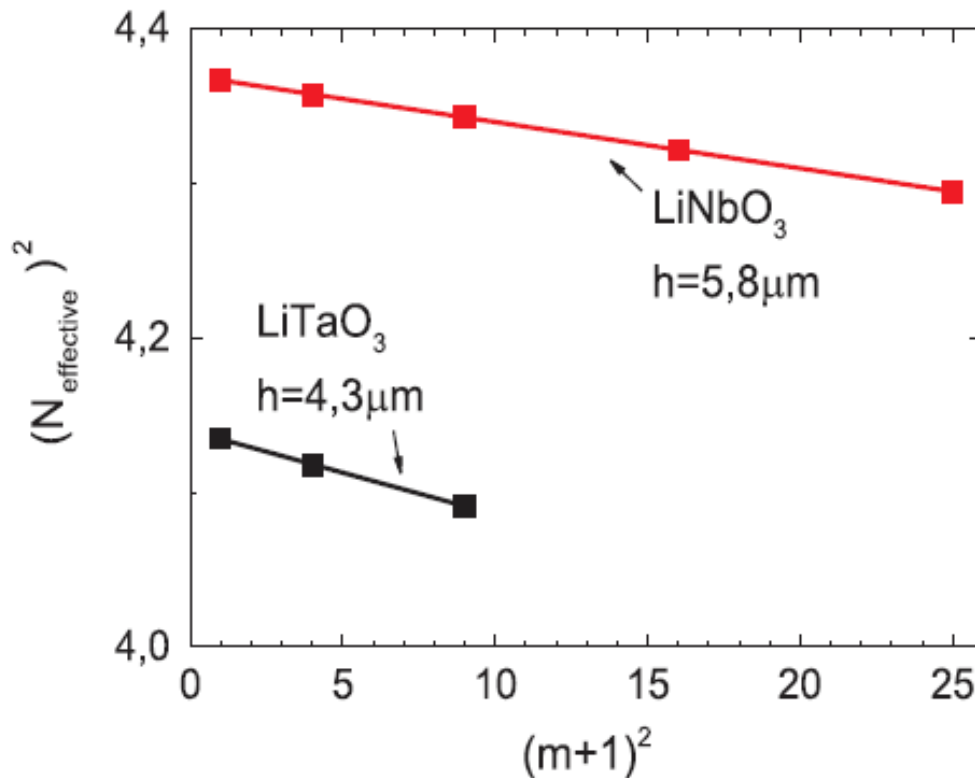


Figura 7-3. Medida del espesor de la capa amorfa a partir del método de resonancias con prisma acoplado.

La Figura 7-4 muestra la absorción óptica de las muestras después de la irradiación para las distintas fluencias, junto con una muestra virgen de referencia. Se aprecia una banda de absorción ancha, un orden de magnitud mayor en el LiNbO<sub>3</sub> que no es proporcional a la diferencia en espesor de la capa amorfa. Asumiendo fuerzas de oscilador similares en ambos materiales debido a la semejanza en sus estructuras intrínsecas, obtenemos una densidad de defectos generados menor en el LiTaO<sub>3</sub>.

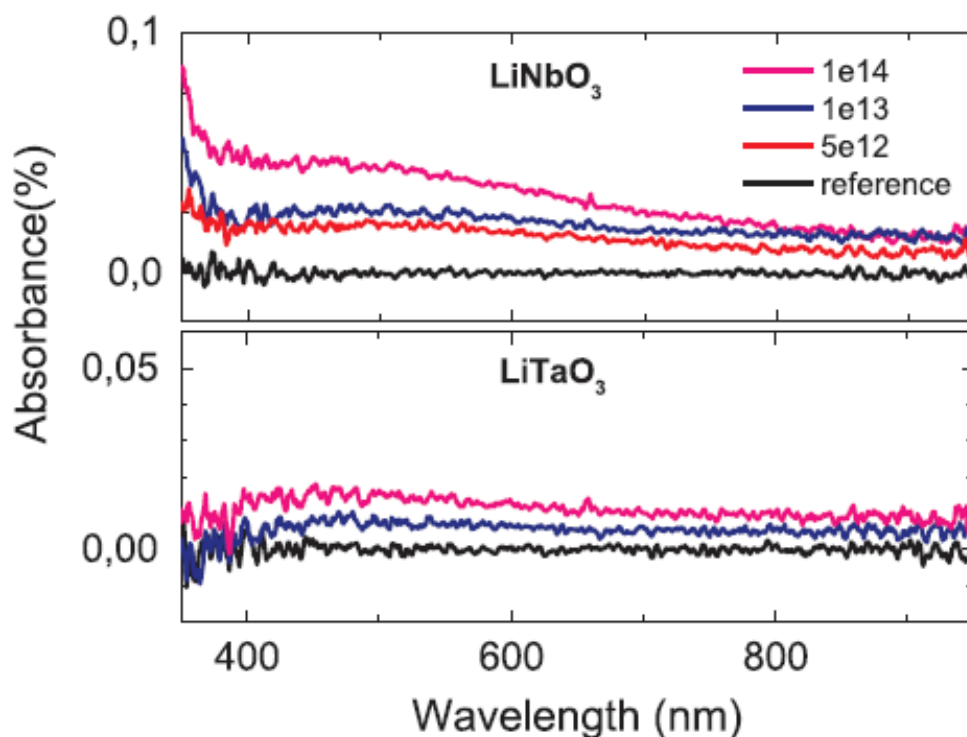


Figura 7-4. Espectros de absorción para las muestras  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiTaO}_3$  irradiadas con iones Br de 40 MeV normalizados para una muestra virgen.

### Caracterización eléctrica

Las muestras no irradiadas contienen una pequeña cantidad de defectos intrínsecos producto del proceso de fabricación, por lo que a temperaturas moderadamente altas (entre 300° C y 600° C) es posible superar la barrera de potencial de las muestras aislantes y medir una pequeña conductividad eléctrica para determinar cuál es el valor de la energía en este proceso. Los electrodos se colocaron en las muestras no irradiadas mediante deposición catódica de una fina capa de aluminio, evitando así el uso de coloide de plata que induce a la difusión de la plata sobre la superficie de la muestra bajo la acción combinada del campo eléctrico y de las temperaturas moderadamente elevadas que tienen lugar en este proceso de caracterización eléctrica. Las medidas eléctricas se realizaron en corriente continua entre -100 y 100 V. Las temperaturas a las que se realizaron las medidas estaban comprendidas entre 300 y 600 °C. Las curvas I-V no presentaban un comportamiento óhmico, debido fundamentalmente a la inversión de dominios propia de los materiales ferroeléctricos en campos moderadamente altos y al carácter bloqueante del electrodo para los portadores mayoritarios en las muestras no irradiadas [149], [150]. En la Figura 7-5 se muestran las curvas I-V a 450 °C de las muestras sin irradiar

de  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiTaO}_3$ . La resistencia se obtiene de la pendiente de la parte lineal de la curva en la región de polarización positiva.

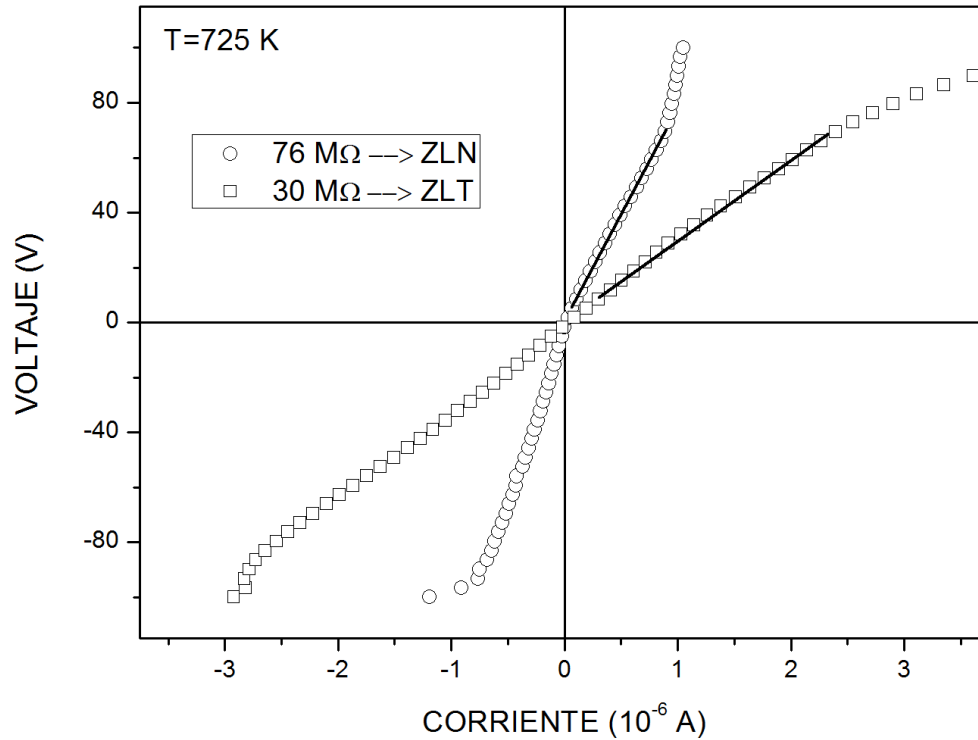


Figura 7-5. Curvas I-V del  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiTaO}_3$  sin irradiar medidas a  $450^\circ \text{C}$ .

A partir de los valores de resistencias obtenidos de las curvas I-V a diferentes temperaturas en el rango de temperaturas estudiado, se construye un gráfico de resistencia frente a la temperatura ( $R$  vs  $(1/kT)$ ) y se comprueba que la resistencia sigue un comportamiento tipo Arrhenius, lo que indica que el proceso de conducción eléctrica está activado térmicamente con un valor de energía que corresponde con la pendiente del gráfico de  $R$  vs  $(1/kT)$ , como se observa en la figura 7-6 para el caso de las muestras de  $\text{LiNbO}_3$  (ZLN) y  $\text{LiTaO}_3$  (ZLT) sin irradiar, obteniendo unos valores de  $1.09 \text{ eV}$  y  $1.18 \text{ eV}$  respectivamente.

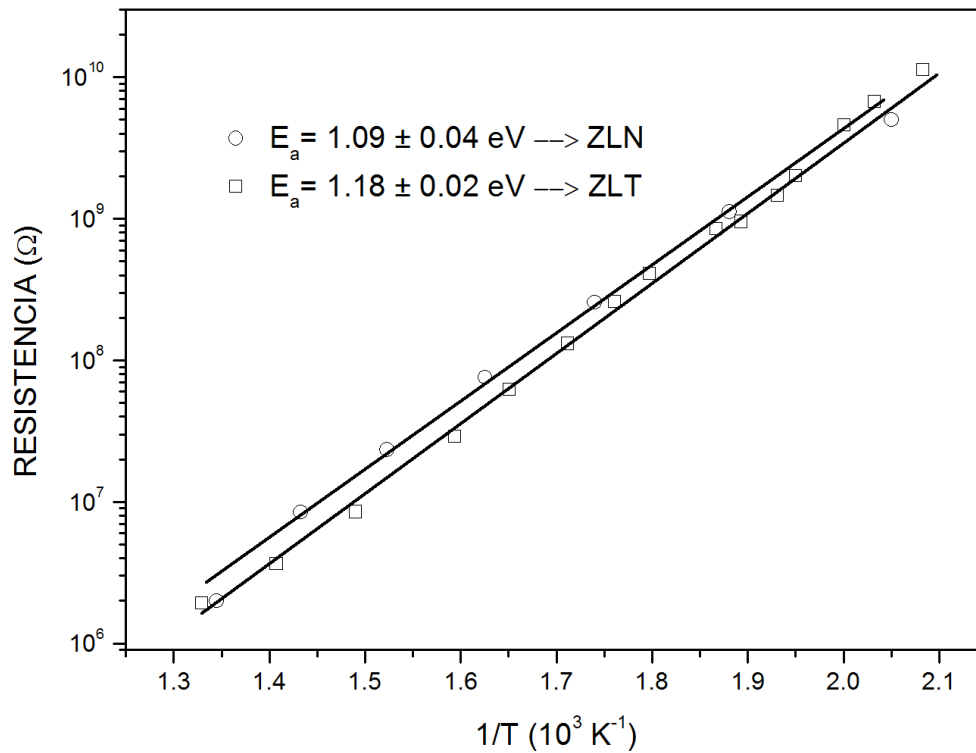


Figura 7-6. Representación Arrhenius de los valores de resistencia para las muestras sin irradiar de  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiTaO}_3$  medidas entre  $300^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ .

Como se puede apreciar en la Figura 7-6 las energías de activación y los valores de resistencia de ambas muestras son muy parecidas dada la similitud de estructuras. La diferencia entre ambos puede ser debido al proceso de fabricación y al número de impurezas intrínsecas de cada muestra.

Las muestras irradiadas, por el contrario, si muestran diferencias en cuanto a la fluencia utilizada. En la Figura 7-7 se aprecia como a una temperatura determinada ( $40^\circ\text{C}$ ), a medida que aumenta la fluencia, la resistencia de la muestra disminuye debido a una mayor creación de defectos en la estructura. Se aprecia un carácter óhmico en todo el rango de medida ( $-100$  a  $100 \text{ V}$ ), lo que indica que la corriente que atraviesa la muestra está limitada fundamentalmente por la resistencia del “bulk” [33].

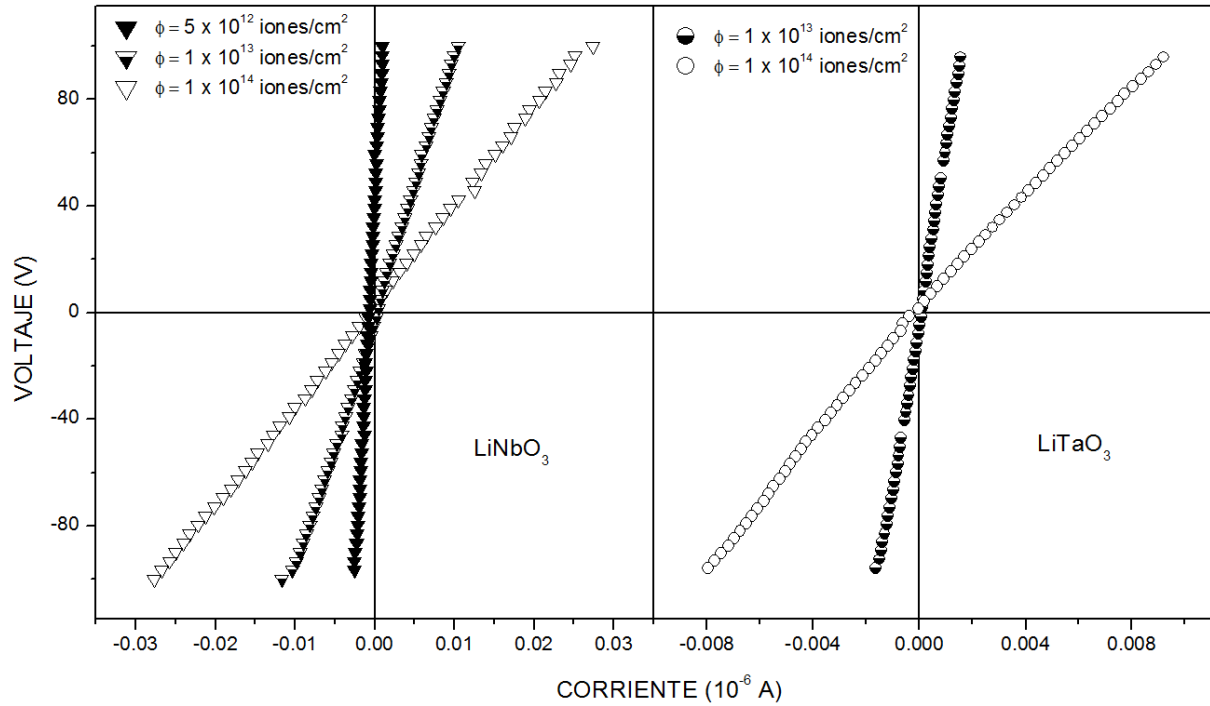


Figura 7-7. Curvas I-V de las muestras  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiTaO}_3$  irradiadas con diferentes fluencias medidas a 40 °C.

En las figuras 7-8 y 7-9 se observan las curvas I-V para ambos cristales a 313 y 413 K. De nuevo aparece un comportamiento óhmico en todo el rango de medida para la temperatura de 313 K. Sin embargo, para la temperatura de 413 K aparece un comportamiento no óhmico para valores pequeños del campo eléctrico. Esta modificación en el comportamiento de la interfaz Al/ $\text{LiTaO}_3$  puede estar asociada a una recrystalización de defectos en la interfaz de la muestra con el electrodo debida al recocido. Además, para temperaturas superiores y con el campo eléctrico aplicado, se favorecen los fenómenos de difusión de las partículas metálicas dentro de la zona de daño. Este fenómeno ocurrió en la muestra al intentar realizar las medidas por encima de 150 °C. También se observa que, para el mismo valor de fluencia utilizado, los valores de resistencia son mayores en el  $\text{LiTaO}_3$  que en el  $\text{LiNbO}_3$ . Esto indica que el daño, o la acumulación de defectos intrínsecos involucrados en el cambio observado en la conductividad es mayor en los cristales de  $\text{LiNbO}_3$ . Este hecho se corroboró mediante medidas de transmitancia realizadas, donde se aprecia una disminución de esta, más acusada para las muestras de  $\text{LiNbO}_3$ .

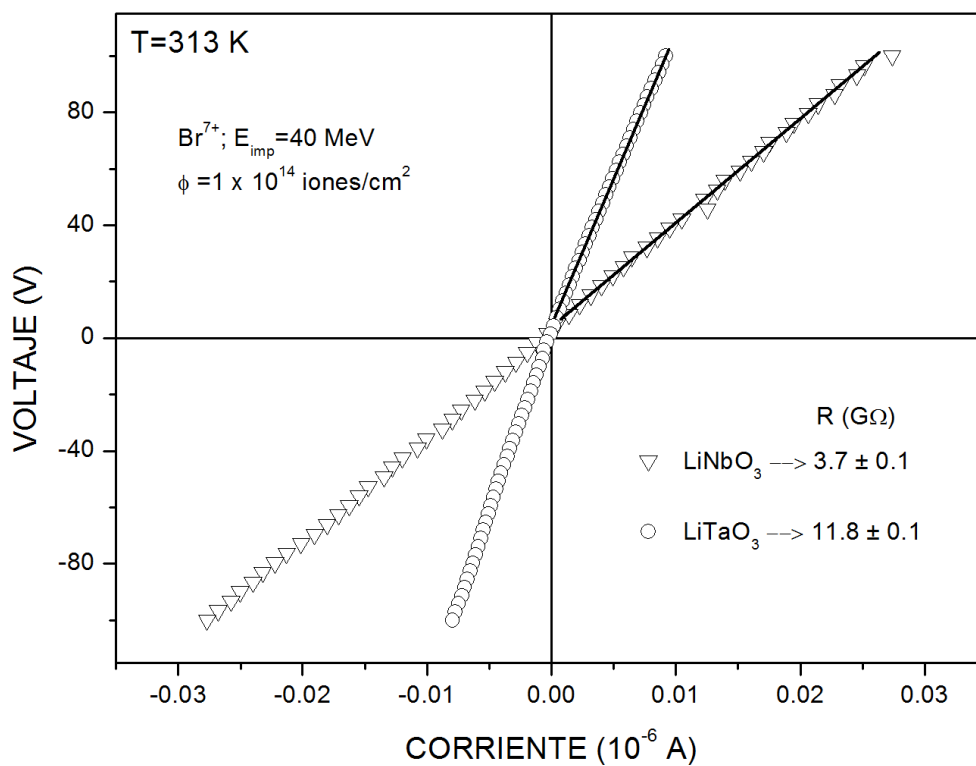


Figura 7-8. Curvas I-V de las muestras irradiadas de  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiTaO}_3$  a  $40^\circ\text{C}$ .

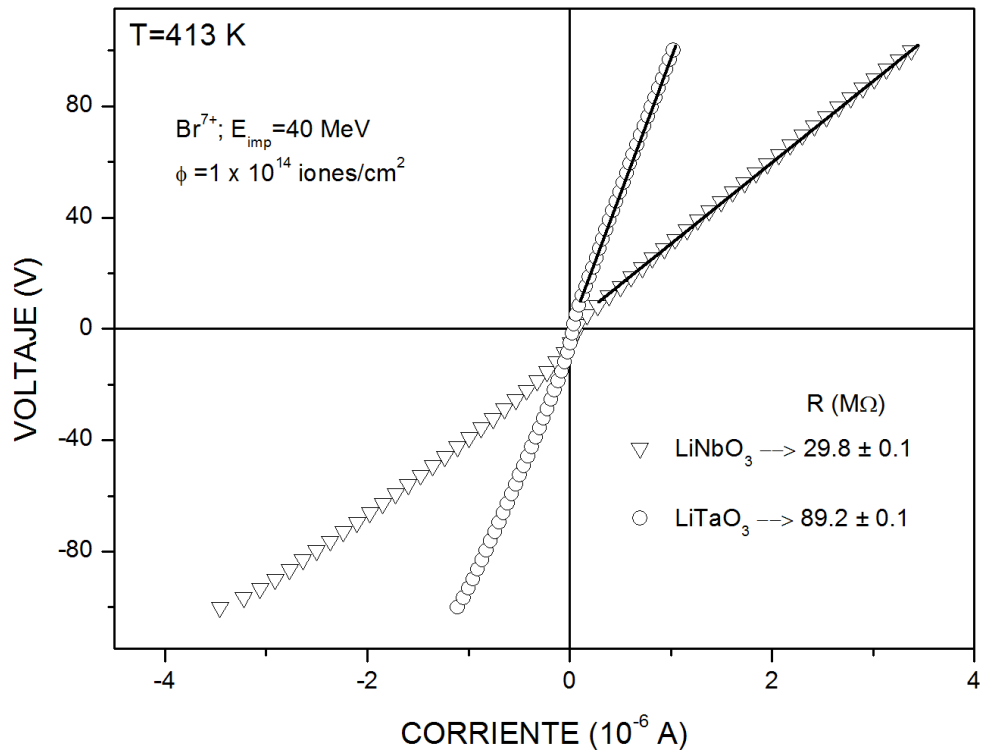


Figura 7-9. Curvas I-V de las muestras irradiadas de  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiTaO}_3$  a  $140^\circ\text{C}$ .



Se utilizó la pendiente de las curvas I-V para el cálculo de la resistencia de las muestras medidas entre 273 y 420 K. En el caso de las curvas que presentaban un comportamiento no óhmico, se utilizó solo la parte lineal en la zona positiva del campo eléctrico. En la Figura 7-10 se observa la representación de Arrhenius de los valores de la resistencia frente a la temperatura obtenidos a partir de las pendientes anteriormente calculadas. El mecanismo de conducción esperado a temperatura ambiente, para materiales semiconductores y algunos óxidos irradiados, es la conducción por saltos entre diferentes estados electrónicos cerca del nivel de Fermi [151]–[153]. Este transporte depende de la densidad de estados, la localización del nivel de Fermi y la temperatura. La creación de defectos estimula la localización de portadores favoreciendo los saltos mediante la asistencia de un único fonón [154], [155]. Normalmente a bajas temperaturas y en ocasiones ligeramente superiores a la temperatura ambiente, la conductividad mediante estados dentro del gap puede ser interpretada mediante la ley de Mott de conducción por saltos, con una dependencia con la temperatura de  $T^{-1/4}$ . Sin embargo, tal y como se observa en la Figura 7-10, los datos experimentales obtenidos se ajustan mejor a una simple dependencia lineal de  $\log R$  con  $T^{-1}$ .

En ambos cristales se obtiene un proceso activado térmicamente, con una energía de activación aproximadamente de 0.55 eV. Este valor de energía tiende a aumentar con valores de fluencia más bajos, hecho posiblemente relacionado con la menor densidad de defectos intrínsecos en la capa dañada, los cuales están claramente relacionados con el cambio en la conductividad. El hecho de que la energía de activación permanezca constante e independiente de la densidad de defectos, sugiere que la conductividad puede explicarse mediante un comportamiento semiconductor [156], con un único estado de energía relacionado con la alta cantidad de defectos cercanos unos de otros (vacantes de oxígeno) provocados por la irradiación.

La Figura 7-11 muestra los valores de conductividad obtenidos para el  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiTaO}_3$  a partir de los valores de espesor de la capa dañada (5.8 y 4.3  $\mu\text{m}$  respectivamente). Se observa una mayor conductividad en las muestras de  $\text{LiNbO}_3$  debido a la mayor creación de defectos en este material frente al  $\text{LiTaO}_3$ .

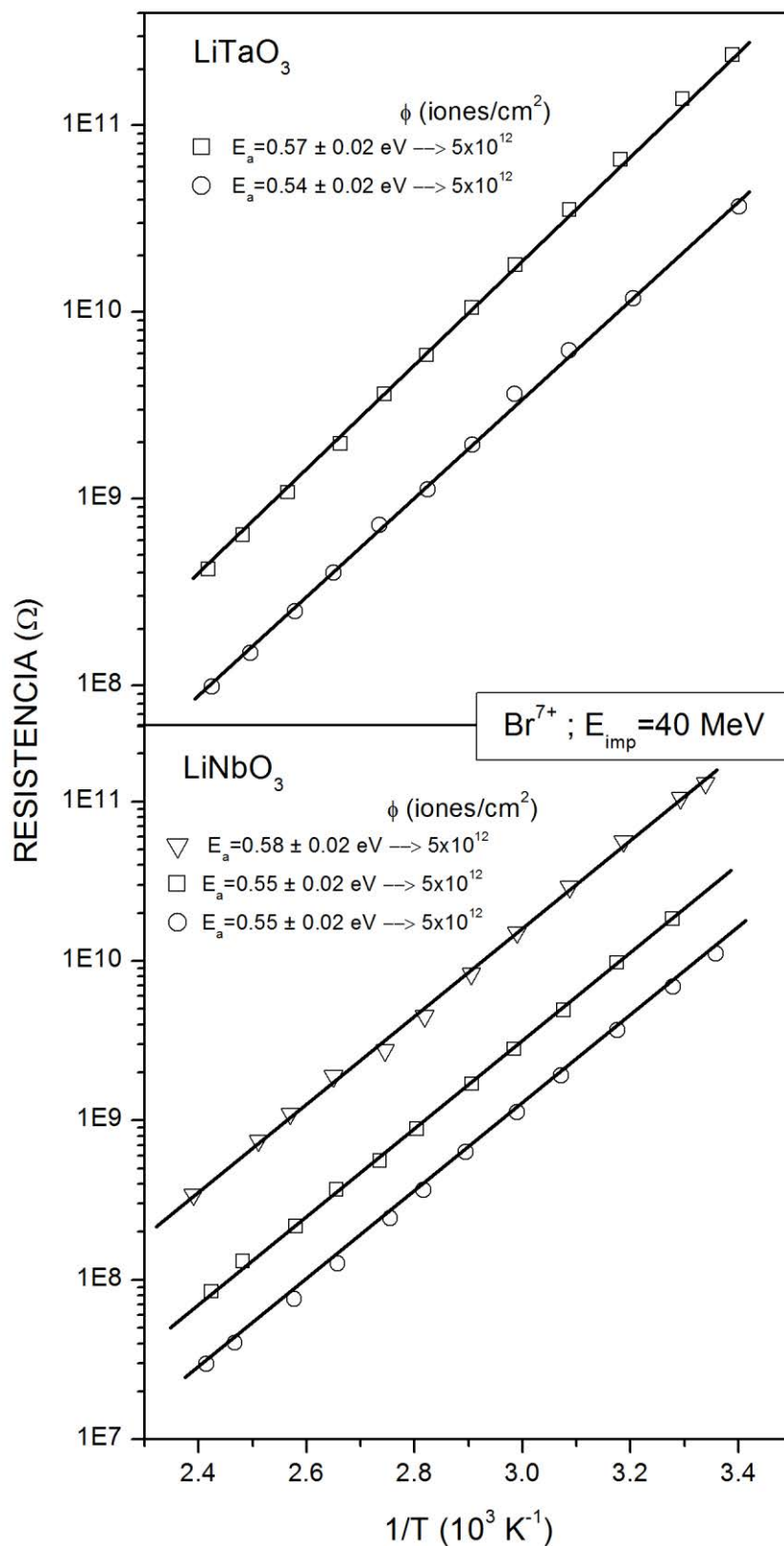


Figura 7-10. Representación tipo Arrhenius de la resistencia de las muestras LiTaO<sub>3</sub> (parte superior) y LiNbO<sub>3</sub> (parte inferior) para las fluencias dadas.

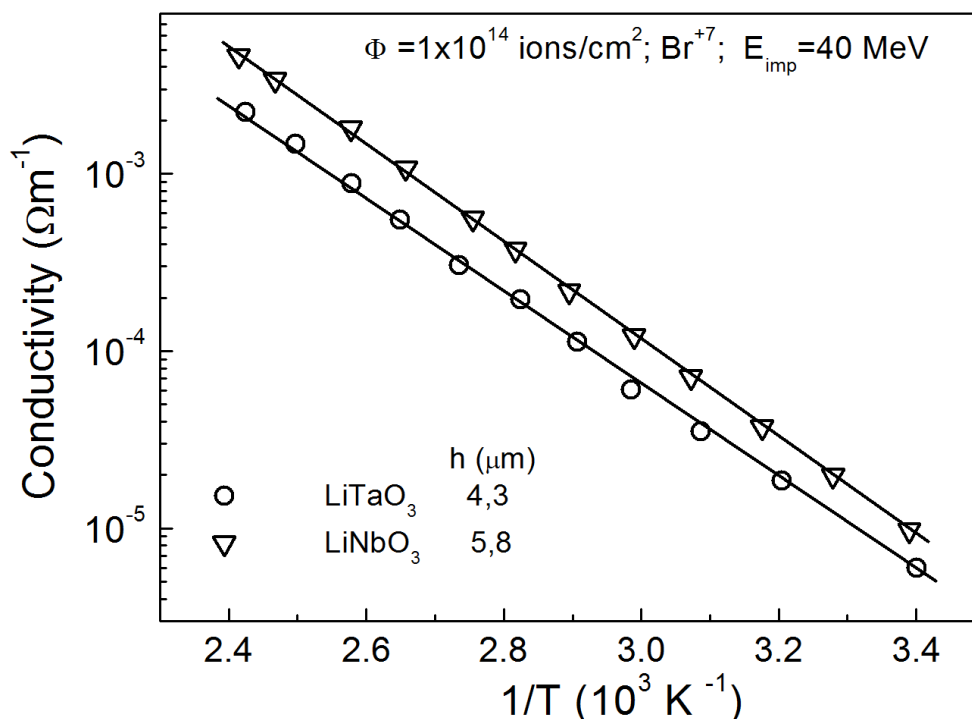


Figura 7-11. Representación tipo Arrhenius de la conductividad de las muestras  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiTaO}_3$  irradiadas con iones Br de 40 MeV y una fluencia de  $1 \times 10^{14} \text{ iones/cm}^2$ .

#### 7.2.4. Conclusiones

Se han irradiado muestras de  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiTaO}_3$  con iones bromo a temperatura ambiente, con una energía de 40 MeV y fluencias de  $5 \times 10^{12}$ ,  $1 \times 10^{13}$  y  $1 \times 10^{14} \text{ iones/cm}^2$ . Con estas fluencias los recorridos de los iones implantados se solapan, formando una fina capa amorfa.

Mediante la técnica de medida de resonancias por acoplo de prisma se han obtenido unos valores del espesor de la capa amorfa de  $5.8 \mu\text{m}$  para el caso del  $\text{LiNbO}_3$  y  $4.3 \mu\text{m}$  para el caso del  $\text{LiTaO}_3$ . Los espectros de transmitancia muestran una banda de absorción ancha debida al daño provocado por la irradiación, de un orden de magnitud mayor en el caso del  $\text{LiNbO}_3$ .

Las medidas de conductividad eléctrica en corriente continua se realizaron en las muestras en el rango de temperaturas comprendido entre 295 y 420 K. Las curvas I-V muestran un comportamiento puramente óhmico para temperaturas inferiores a 373 K. Se observa una tendencia hacia comportamientos no óhmicos con valores de temperatura mayores y fluencias bajas. Los valores de resistencia son mayores en los cristales de  $\text{LiTaO}_3$  implantados con la misma fluencia. La conductividad está térmicamente activada, con una energía aproximada de

0.55 eV independiente de la cantidad de defectos intrínsecos en el rango de temperaturas estudiado. Un comportamiento semiconductor con un único estado dentro del gap es asociado a esta energía de activación. Un mayor rango de temperaturas y fluencias sería necesario para juzgar si el método de conducción por saltos es más adecuado para describir la conductividad en estos cristales.

### 7.3. $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> implantado con iones magnesio

#### 7.3.1. Introducción y estructura cristalina

Los cristales de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son conocidos con el nombre de corindón, y son comúnmente conocidos debido a los diversos colores con los que se encuentran en la naturaleza. Los más conocidos son el rubí y el zafiro, debido a su uso en la fabricación de joyas. Presentan coloraciones roja y azul, debido a la presencia de impurezas de titanio y hierro en la estructura respectivamente. Este material tiene un gran interés tecnológico debido a la posibilidad de sustituir los cationes Al<sup>3+</sup> por metales de transición, lo que dio lugar al descubrimiento del láser de rubí. Tiene otras propiedades interesantes como un excelente comportamiento mecánico, ancha ventana de transparencia (5500-150 nm), baja conductividad eléctrica y térmica, y alta resistencia a las radiaciones.

Existen otras fases cristalinas de este óxido cerámico, denominadas  $\beta$  y  $\gamma$ , aunque de menor interés desde el punto de vista tecnológico. La fase  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es una estructura de bloques tipo espinela de aluminio y oxígeno. La fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es una estructura tipo espinela, con ausencia del catión divalente. En este estudio todos los cristales utilizados son del tipo  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> posee una estructura cristalina Trigonal-Hexagonal Escalenoédrica, una subdivisión trigonal del sistema cristalino hexagonal con un grupo espacial R-3c (número 167). Posee un eje de rotación de orden 3 y al hacer coincidir con la dirección del eje c (100) en la estructura, la orientación del cristal queda perfectamente definida. La existencia de este elemento de simetría proporciona un carácter anisotrópico al cristal respecto de todas sus propiedades físicas, lo que obliga a definir los valores de las medidas según la dirección paralela al eje c ( $c_{\parallel}$ ) o perpendicular al mismo ( $c_{\perp}$ ).

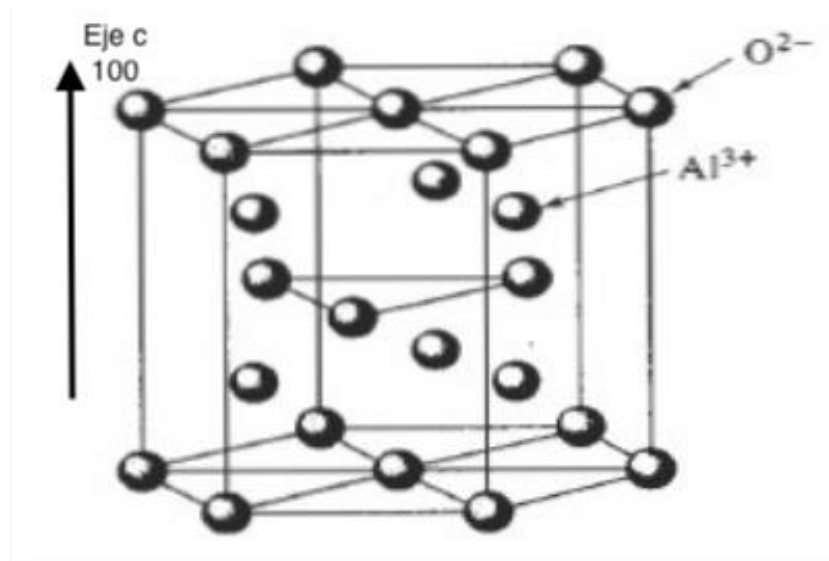


Figura 7-12. Estructura cristalina del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La celda unidad puede describirse con la base de un sistema cristalino hexagonal compacto (hcp) pero distorsionado debido a la interacción electrostática de los iones. Se puede considerar como un conjunto de planos compactos de átomos de oxígeno, en los que  $2/3$  de los huecos octaédricos están ocupados por el catión  $\text{Al}^{3+}$ .

La irradiación mediante iones altera las propiedades de una fina capa cerca de la superficie donde se ha realizado la radiación. En los cristales de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , los cambios microestructurales debido al daño producido por la radiación se han estudiado con el fin de modificar sus propiedades, tales como conductividad, absorción óptica y dureza [157], [158]. El aumento de la conductividad debido a la radiación con iones magnesio es causado por el desplazamiento de los iones oxígeno respecto de sus posiciones en la red, creando vacantes que son usadas por los portadores para moverse por la red [30].

### 7.3.2. Preparación de muestras

Las muestras monocristalinas puras de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se obtuvieron de Adolf Meller Co, con dos orientaciones cristalinas diferentes: una orientación [100] con el eje c perpendicular a la cara de implantación ( $c_{\perp}$ ) y otra orientación [101] con el eje c paralelo a la cara de implantación ( $c_{\parallel}$ ). Las muestras de 1 mm de espesor se cortaron en forma rectangular (6x6 mm) de manera que quedaran dos cantos paralelos y luego se pulieron. Las muestras cortadas se implantaron

con iones magnesio a temperatura ambiente en el Instituto Técnico de Lisboa, con energías de 50 y 100 keV y fluencias de  $1 \times 10^{15}$ ,  $5 \times 10^{15}$  y  $5 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>. En la Tabla 16 se presenta el nombre y las características de implantación de las muestras utilizadas. Se colocaron electrodos de plata mediante un coloide en dos cantos opuestos de las muestras para mejorar el contacto eléctrico al realizar las medidas eléctricas.

*Tabla 16. Resumen de las muestras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con la energía y fluencia de los iones implantados, así como de la orientación cristalográfica de las mismas.*

Orientación cristalográfica	Nombre	Energía (keV)	Fluencia (iones/cm <sup>2</sup> )
[101] $c_{\parallel}$	A0	Virgen	-
	A2	50	$1 \times 10^{15}$
	A3	50	$5 \times 10^{16}$
	A4	100	$1 \times 10^{15}$
	A6	100	$5 \times 10^{16}$
[100] $c_{\perp}$	B0	Virgen	-
	B2	50	$1 \times 10^{15}$
	B3	50	$5 \times 10^{16}$
	B4	100	$1 \times 10^{15}$
	B6	100	$5 \times 10^{16}$

### 7.3.3. Resultados

#### *Caracterización óptica*

La Figura 7-13 muestra el espectro de absorción óptica de la muestra  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para ambas orientaciones cristalográficas después de la implantación de los iones magnesio, junto con las muestras vírgenes, sin implantar (e). Se pueden observar dos bandas de absorción más intensas, centradas en 6.0 y 5.4 eV, correspondientes a la formación de centros F y F<sup>+</sup> [159], [160]. La intensidad de estas bandas de absorción se vuelve más intensa conforme aumenta la energía y la fluencia de la implantación. La formación de los centros F y F<sup>+</sup> se atribuye a la formación de vacantes de oxígeno, debido al desplazamiento de estos de sus posiciones de equilibrio en la red. En torno a 4.2 eV se observa una banda ancha de menor intensidad que las anteriores, que no parece depender de la orientación cristalográfica. Esta banda se puede atribuir a la dispersión Mie debida a precipitados de magnesio, ya que se ha observado anteriormente la formación de precipitados metálicos al implantar óxidos cerámicos [161]–[163].

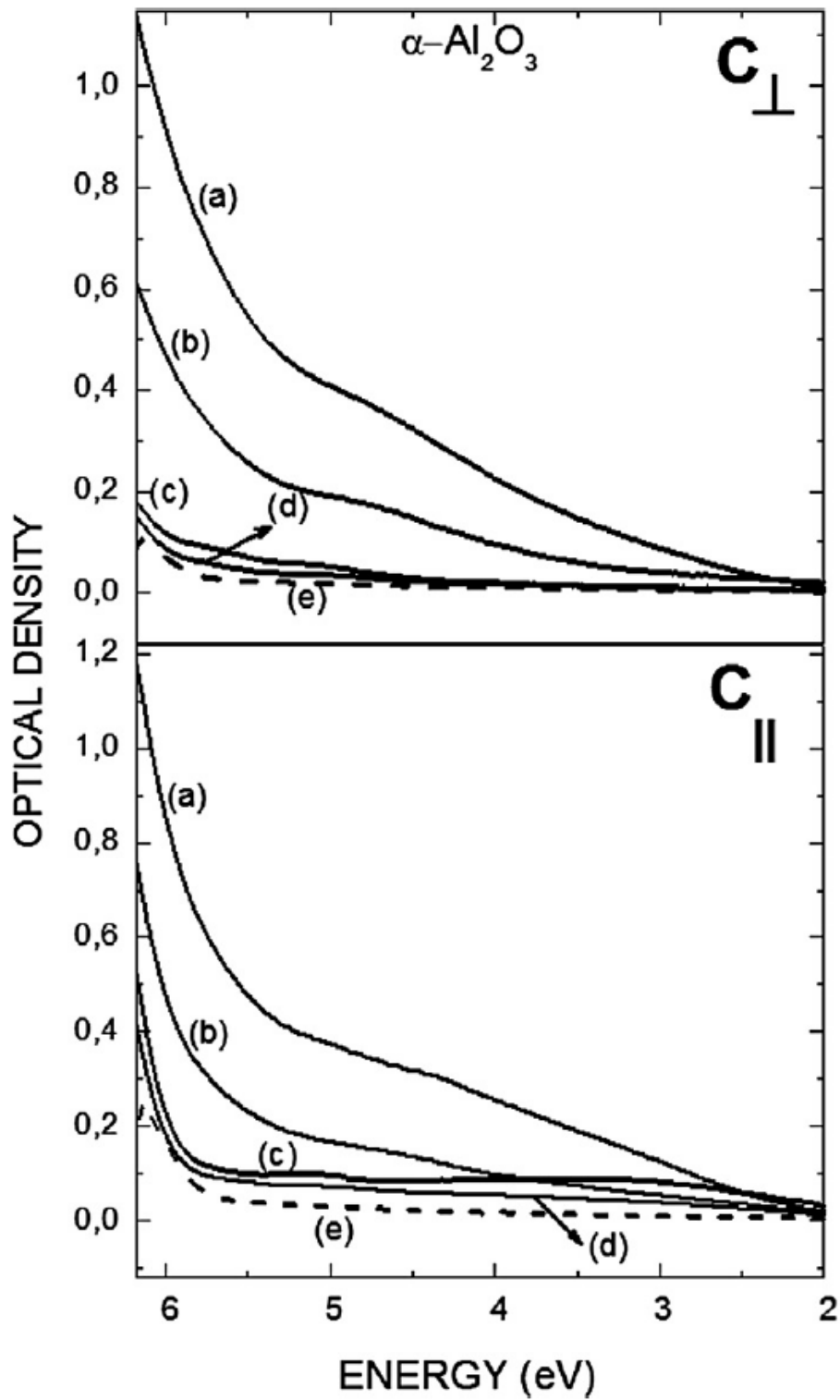


Figura 7-13. Espectros de absorción óptica de las muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  implantadas con iones Mg. Parte superior, eje c perpendicular a la cara implantada; a) B6, b) B3, c) B4 y d) B2. Parte inferior, eje c paralelo a la cara implantada; a) A6, b) A3, c) A2 y d) A4. También se muestran los espectros de las muestras antes de la implantación con el eje perpendicular (B0) y paralelo (A0) mostrado en línea discontinua e).

Con el fin de poder observar la posible anisotropía en la formación de defectos en los cristales, la Figura 7-14 muestra la diferencia de los espectros de absorción respecto a la muestra sin implantar. En esta imagen se han dividido los espectros de absorción atendiendo a la fluencia de la implantación. En el gráfico inferior se pueden observar las muestras implantadas con menor fluencia y hay una clara diferencia entre ambas orientaciones. Las muestras  $c_{\parallel}$  presentan una banda en 6.0 eV asociada a los centros F, junto con una banda ancha debida los precipitados metálicos. Las muestras  $c_{\perp}$  presentan bandas de absorción centradas en 6.3, 5.4 y 4.8 asociadas a centros  $F^+$ . En el gráfico superior se observan las muestras implantadas a mayor fluencia. Las características mencionadas anteriormente no se observan en este gráfico, ya que el espectro está dominado por un fondo ancho que apunta a algún tipo de daño en las zonas próximas al oxígeno y previene la formación de los defectos F y  $F^+$ . Un efecto anisotrópico similar se ha observado al implantar  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con iones de erbio [164].



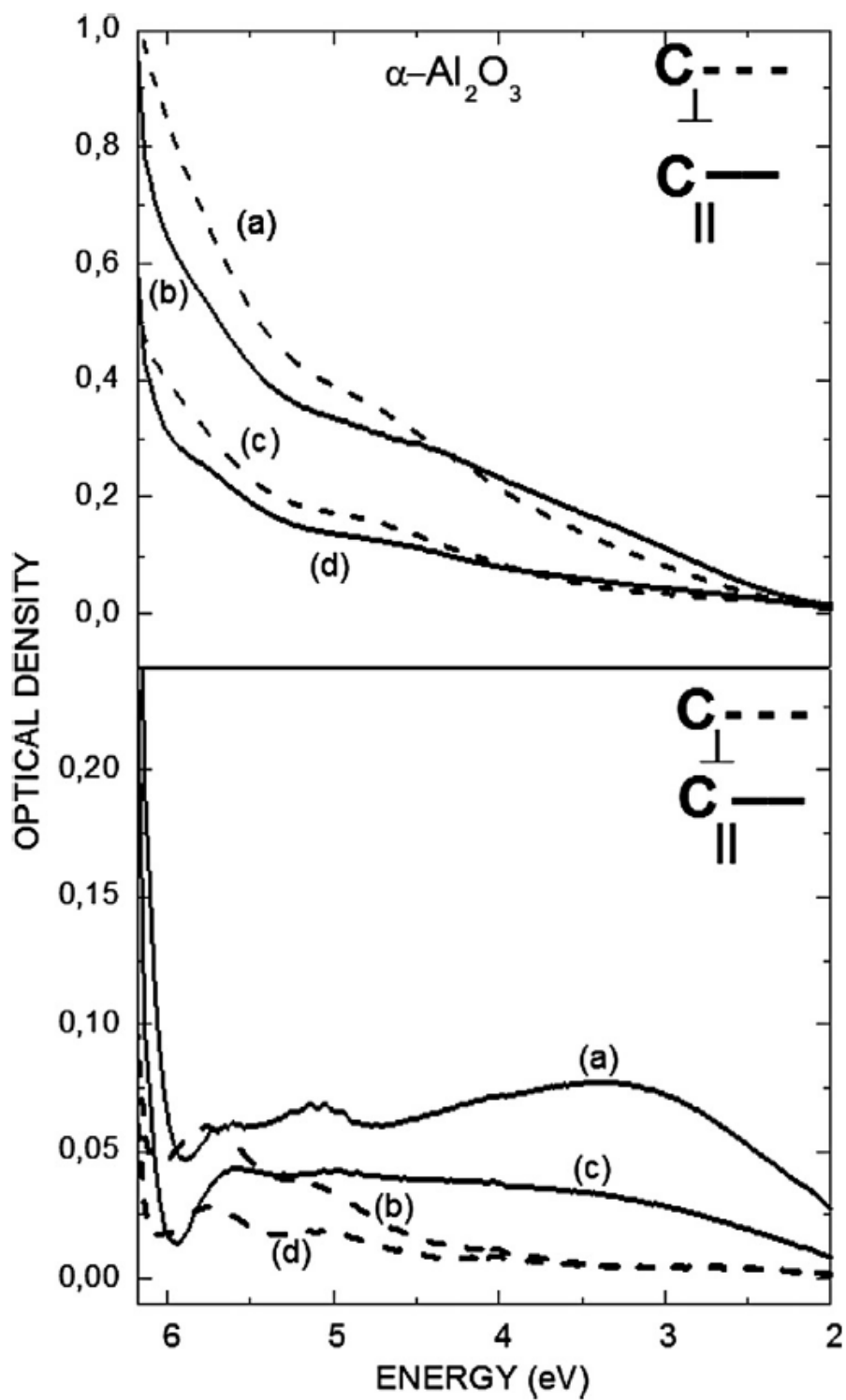


Figura 7-14. Espectro de absorción de las muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  después de restar los espectros de absorción antes y después de la implantación. Parte superior: a) B6, b) A6, c) B3 y d) B3. Parte inferior: a) A4, b) B4 c) A2 y d) B2.

### Caracterización eléctrica

Las curvas I-V características de las muestras A2, B2 y A6, B6 se muestra en la Figura 7-15 y Figura 7-16, respectivamente. A pesar de que las muestras A2 y B2 se implantaron con la misma energía y fluencia, presentan un comportamiento eléctrico muy diferente al realizar medidas de bajo campo y alto campo eléctrico. El mismo resultado aparece al medir las muestras A6 y B6. En particular llaman la atención dos diferencias significativas. 1) Un claro comportamiento no óhmico aparece en las muestras  $c_{\parallel}$  (A2 y A6) al aplicar campos eléctricos muy bajos. Por el contrario, las muestras perpendiculares (B2 y B6) presentan un comportamiento puramente óhmico en todo el rango de medida. 2) Los valores de resistencia obtenidos a partir de las curvas I-V son mayores para las muestras  $c_{\parallel}$ , y esta diferencia se acentúa con valores de fluencia inferiores ( $R_{A2}/R_{B2} \sim 3$ ,  $R_{A6}/R_{B6} \sim 1.3$ ). Sin embargo, en el caso de las muestras implantadas con diferentes energías, pero misma fluencia, esta diferencia no es tan elevada. ( $R_{A4}/R_{B4} \sim 3$ ).

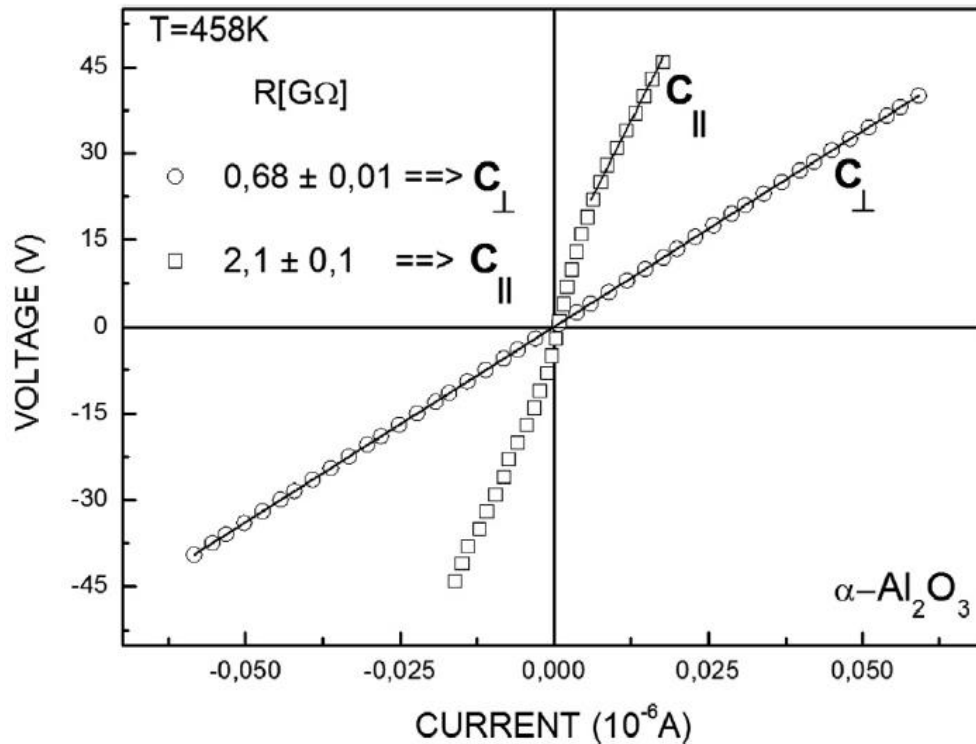


Figura 7-15. Curvas I-V a 185 °C de las muestras A2 (cuadrados) y B2 (círculos) implantadas con iones Mg de 50 keV de energía y fluencia de  $1 \times 10^{15}$  iones/cm<sup>2</sup>.

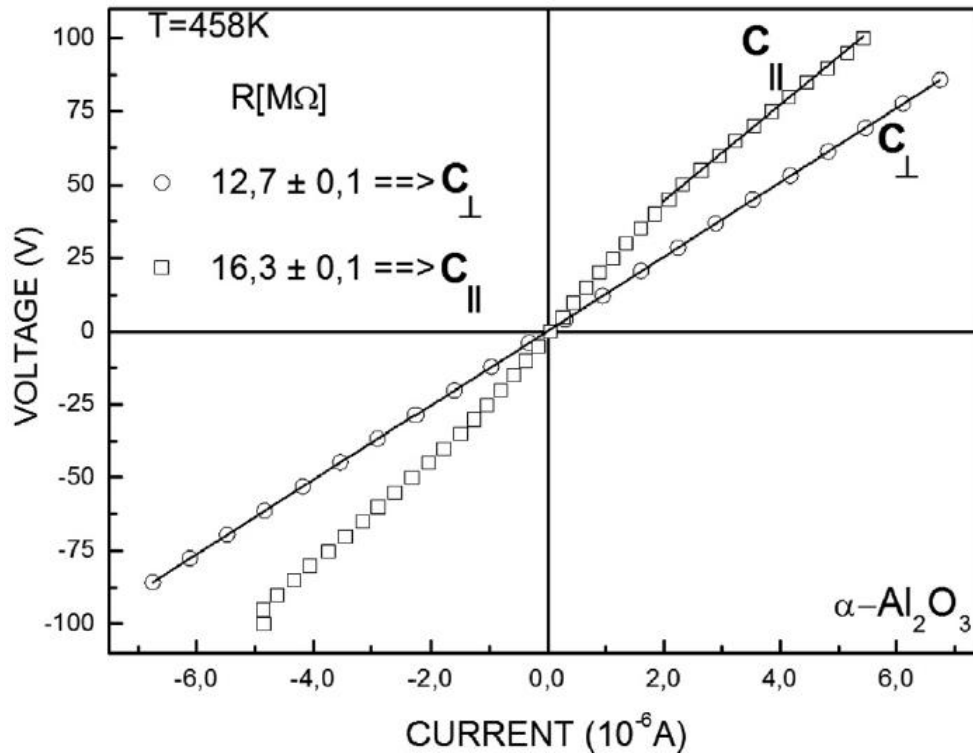


Figura 7-16. Curvas I-V a 185 °C de las muestras A6 (cuadrados) y B6 (círculos) implantadas con iones Mg de 100 keV de energía y fluencia de  $1 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>.

El aumento de la resistencia observado está vinculado con la cantidad de vacantes de oxígeno. Las muestras implantadas perpendicularmente al eje c presentan mayor concentración de vacantes aniónicas, debido a que los iones implantados se encuentran de frente con planos de oxígeno. Este aumento de la cantidad de defectos en las muestras  $c_{\perp}$  provoca la disminución de la resistencia de la muestra.

La Figura 7-17 muestra la dependencia de la resistencia frente a la temperatura, para las dos orientaciones de las muestras. Los valores de resistencia se obtuvieron a partir de la pendiente de las curvas I-V. Para las muestras  $c_{\parallel}$  solo se ha considerado la parte óhmica para los valores de alto campo eléctrico. El ajuste de los datos se ha realizado mediante la ley de Arrhenius, indicando un proceso de conducción activado térmicamente. Las energías de activación obtenidas varían entre 0.016 y 0.018 eV en el rango de temperaturas 290 – 450 K. Estos valores indican que la energía de activación del proceso es independiente de la concentración de defectos en las muestras.

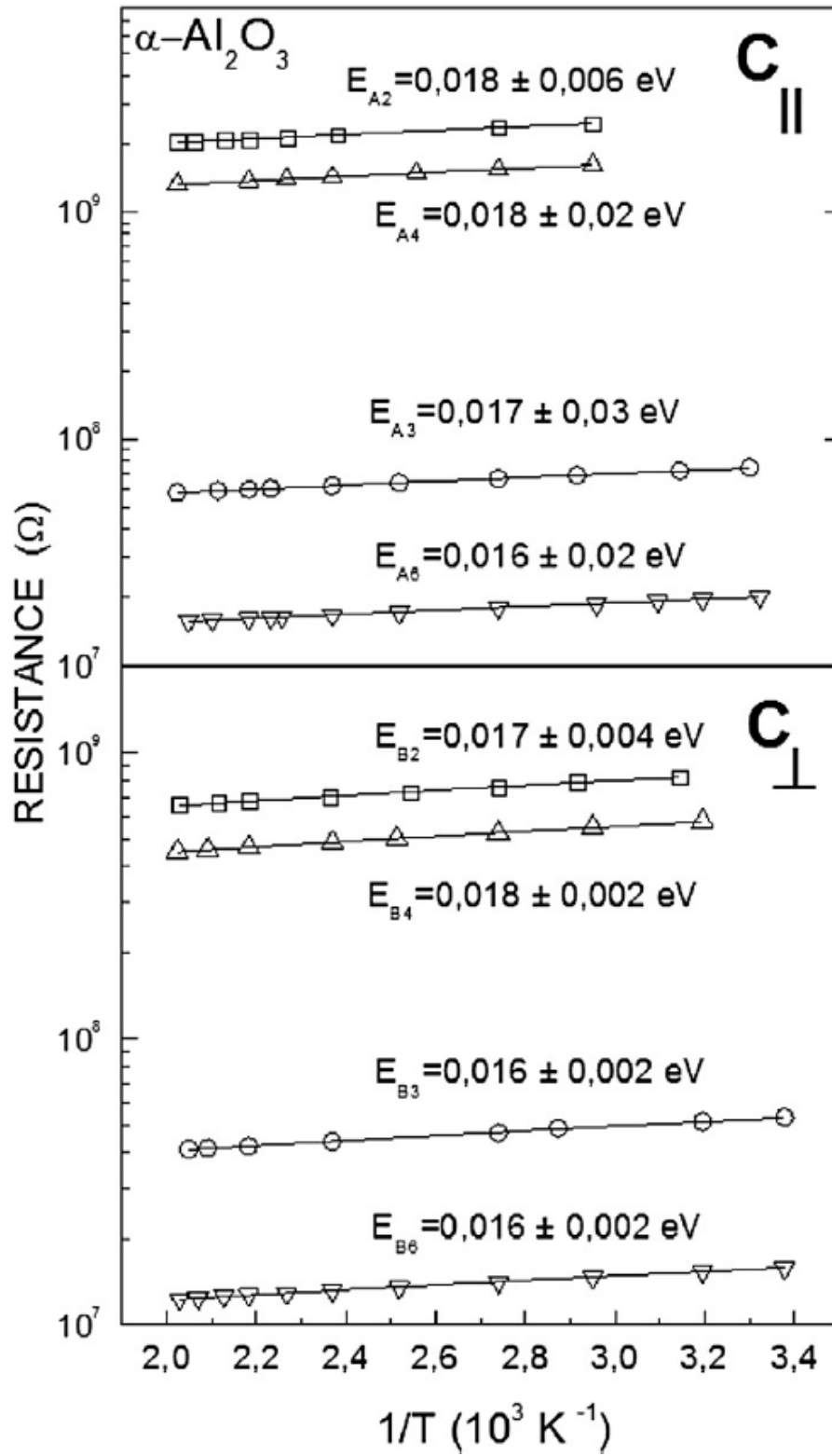


Figura 7-17. Representación tipo Arrhenius de la resistencia de las muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para las energías y fluencias estudiadas.

La pequeña variación de energías observadas parece indicar que la conductividad es activada por un único estado energético, relacionado con la alta densidad de vacantes aniónicas próximas entre sí. Este comportamiento semiconductor ha sido reportado anteriormente [31].

A pesar de que el mecanismo de conducción esperado para este tipo de daño en materiales es el “variable range hopping” (VRH) [152], [153], los datos experimentales se ajustan mejor a un proceso activado térmicamente, tal y como se ha comentado anteriormente. Una posible explicación puede ser que no estemos alcanzando un rango de temperaturas suficientemente elevado para poder observar este proceso. Medidas realizadas por encima de 523 K mostraron un aumento de la resistencia, lo que puede estar relacionado con la destrucción de los defectos responsables de la conductividad.

#### 7.3.4. Conclusiones

Se han irradiado muestras de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con iones magnesio a temperatura ambiente con energías de 50 y 100 keV y fluencias de  $1 \times 10^{15}$ ,  $5 \times 10^{15}$  y  $5 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>, y con dos orientaciones cristalinas diferentes: una orientación [100] con el eje c perpendicular a la cara de implantación ( $c_{\perp}$ ) y otra orientación [101] con el eje c paralelo a la cara de implantación ( $c_{\parallel}$ ).

Las medidas de absorción óptica confirman la formación de vacantes de oxígeno y precipitados metálicos tras la implantación de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con iones magnesio. Los defectos más importantes producidos bajo la implantación a baja fluencia dependen de la orientación del cristal. Centros  $F^+$  son producidos en las muestras  $c_{\perp}$ , mientras que centros F y precipitados metálicos son producidos en las muestras  $c_{\parallel}$ . Sin embargo, a mayores fluencias de implantación se produce un elevado daño, lo que previene la formación de centros F y  $F^+$ .

Se llevaron a cabo medidas eléctricas en corriente continua para ambas orientaciones. Las curvas I-V muestran un comportamiento puramente óhmico en las muestras  $c_{\perp}$ , sin embargo, aparece un comportamiento ligeramente bloqueante en los electrodos para las muestras  $c_{\parallel}$ . Además, los valores de resistencia son mayores en la dirección paralela al eje c, y esta diferencia disminuye conforme aumenta el valor de la fluencia. Se ha observado una conductividad térmicamente activada en el rango de temperaturas 295-490 K. El valor de la

energía de activación parece independiente de la concentración de defectos en la muestra, y tiene un valor aproximado de 0.018 eV. Se ha observado un aumento de la conductividad, respecto a la muestra sin implantar de 10 órdenes de magnitud. Este aumento está asociado a la formación de vacantes de oxígeno y no a la presencia de los iones magnesio implantados.

## Conclusiones

Las principales conclusiones de este trabajo se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Se han preparado tres materiales diferentes ( $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  y  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$ ) mediante el método de reacción de estado sólido con diferentes concentraciones de erbio como dopante.
- Se han estudiado los tres sistemas mediante difracción de rayos X y se ha realizado un refinamiento Rietveld mediante el software Fullprof para obtener los parámetros de red, factores térmicos isotrópicos y porcentaje de las fases presentes en las muestras.
- Se ha realizado un estudio de la topología de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), así como un estudio composicional (EDS) de las fases presentes en las muestras.
- Se ha realizado una caracterización espectroscópica (absorción, luminiscencia, excitación y vidas medias) de los tres sistemas dopados con erbio, de donde se puede extraer que:
  - El sistema  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  presenta un fuerte carácter higroscópico y las medidas ópticas tuvieron que realizarse dispersando un pequeño porcentaje de la muestra en pellets de KBr, para evitar la entrada de la humedad en las muestras y reducir la dispersión de la luz.
  - El sistema  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$  es el que mayor eficiencia luminiscente aparente presenta.
  - Los sistemas  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  y  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$  presentan similares intensidades de emisión de las bandas  $^2\text{H}_{11/2}$  y  $^4\text{S}_{3/2}$  a temperaturas cercanas a la ambiente. Este singular hecho parece estar relacionado con una mayor movilidad de los iones  $\text{Er}^{3+}$  en sus posiciones de equilibrio dentro de la estructura, de manera que actúan como si estuviesen a una temperatura mayor de la que realmente están. Este fenómeno parece estar relacionado con la presencia de Litio en las muestras, ya que en el sistema  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  no se ha observado este fenómeno.
  - Todos los sistemas presentan luminiscencia “upconvertida” en la zona visible bajo excitación continua con luz infrarroja (980 nm), donde la emisión predominante es la emisión verde en los sistemas  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  y  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$  y

roja en el sistema  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ . El estudio de la intensidad de emisión en función de la potencia de excitación ha permitido identificar los posibles mecanismos que dan lugar a la luminiscencia “upconvertida”.

- El sistema  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  posee buenas propiedades luminiscentes de las bandas  $^2\text{H}_{11/2}; ^4\text{S}_{3/2}$  para su utilización en termometría mediante excitación infrarroja (975 nm).
- Se ha realizado un estudio de la evolución temporal de la luminiscencia de las tres principales emisiones del  $\text{Er}^{3+}$  ( $^2\text{H}_{11/2}; ^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  y  $^4\text{I}_{13/2}$ ) en los tres sistemas obteniendo vidas medias largas del nivel  $^4\text{I}_{13/2}$  ( $\sim 5$  ms).
- Para el sistema  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  se ha realizado un estudio teórico mediante el modelo de Judd-Ofelt. Las vidas medias radiativas obtenidas mediante el modelo de Judd-Ofelt y las obtenidas experimentalmente se han analizado mediante la ley del gap.
- Se ha realizado una caracterización eléctrica en corriente alterna del sistema  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  para comprobar si la introducción de  $\text{Er}^{3+}$  como impureza en la estructura afecta a las propiedades de transporte iónico del sistema.
- Se ha realizado una caracterización eléctrica en corriente continua de los sistemas,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  implantados con iones. En todos los casos el aumento de la conductividad parece estar provocado por el aumento de las vacantes de oxígeno originadas debido al bombardeo iónico.
  - Los sistemas  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiTaO}_3$  fueron irradiados con iones pesados de bromo con fluencias de  $5 \times 10^{12}$ ,  $1 \times 10^{13}$  y  $1 \times 10^{14}$  iones/ $\text{cm}^2$ , obteniéndose unos espesores de la capa amorfa de 5.8  $\mu\text{m}$  y 4.3  $\mu\text{m}$  respectivamente.
    - Se analizó la dependencia con la temperatura de las propiedades eléctricas de estos sistemas en el rango de temperaturas entre 295-420 K obteniéndose que la conductividad eléctrica es mayor en las muestras irradiadas de  $\text{LiNbO}_3$  que para las muestras de  $\text{LiTaO}_3$ . Este hecho está en concordancia con los valores obtenidos del espesor de la capa amorfa. La conductividad para los dos tipos de monocristales sigue un comportamiento tipo Arrhenius, con un valor de la energía de activación de 0.55 eV, que es independiente de la cantidad de defectos intrínsecos en el rango de temperatura investigado. Este hecho sugiere que la conductividad puede explicarse mediante un comportamiento



semiconductor con un único estado de energía relacionado con la alta densidad de defectos provocados por la irradiación.

- Los monocristales de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con dos orientaciones diferentes, paralelas y perpendicular a su eje de simetría (eje c), fueron irradiados con iones magnesio a temperatura ambiente, con energías de 50 y 100 keV y fluencias de  $1 \times 10^{15}$ ,  $5 \times 10^{15}$  y  $5 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>.
  - Mediante el estudio de los espectros de absorción se observa la evolución de las bandas asociadas a los centros F y F<sup>+</sup> (vacantes aniónicas), obteniéndose que el daño provocado por la irradiación en las muestras con la cara implantada paralela al eje c es mucho mayor que en las muestras con la cara perpendicular al eje c.
  - Las medidas eléctricas se realizaron en vacío a temperaturas comprendidas entre 295 y 490 K. Con los valores de la resistencia obtenidos del ajuste de la zona lineal en las curvas I-V a distintas temperaturas, se realizó un gráfico tipo Arrhenius en el que se observa una conductividad activada térmicamente con una energía de 0.018 eV, la cual es independiente de la concentración de defectos intrínsecos y de la orientación cristalográfica del monocristal. Además, se observa que los valores de la resistencia son mayores en la dirección paralela al eje c, y esta diferencia disminuye conforme aumenta el valor de la fluencia.



## Líneas futuras de investigación

A la vista de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo quedan algunos aspectos aun por completar.

- Evaluar más en profundidad como afecta la presencia del litio en las estructuras estudiadas, ya que a priori parece tener un efecto que evita que la red se reacomode en torno a las impurezas introducidas de menor radio iónico.
- Continuar con la caracterización espectroscópica y eléctrica de materiales con propiedades de conductores iónicos dopados con tierras raras, por ejemplo, la estructura perovskita  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  dopado con  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  o  $\text{Pr}^{3+}$ .
- Estudiar la procedencia de la luminiscencia intrínseca de las matrices con base Li, Nb, La centrada en 710 nm.
- Continuar con el estudio de los sistemas  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{LiTaO}_3$  irradiados con iones pesados utilizando fluencias de irradiación suficientemente elevadas que generen el solape de nanotrazas que produzcan una capa de daño homogéneo de grosor micrométrico que modifiquen drásticamente las propiedades electro-ópticas en estos monocristales.



## Referencias

- [1] A. Polman, “Erbium as a probe of everything?,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 300, no. 1–4, pp. 78–90, 2001.
- [2] C. W. Nielson and G. F. Koster, *Spectroscopic coefficients for the  $pn$ ,  $dn$ , and  $fn$  configurations*. Cambridge, Mass.: M. I. T. Press, 1963.
- [3] B. Henderson and G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Clarendon. Oxford university press, 1989.
- [4] Atomistic Simulation Group in the Materials department of Imperial College, “Shannon radii.” [Online]. Available: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>.
- [5] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. New York: Wiley, 1968.
- [6] J. H. V. Vleck, “The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids.,” *J. Phys. Chem.*, vol. 41, no. 1, pp. 67–80, Jan. 1937.
- [7] B. R. Judd, “Intensities of Rare-Earth Ions,” *Phys. Rev.*, vol. 127, no. 3, pp. 750–761, 1962.
- [8] G. S. Ofelt, “Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 37, no. 3, pp. 511–520, 1962.
- [9] W. T. Carnal, “Energy level Structure and Transition probabilities in the Spectra of Trivalent Lanthanides in  $\text{LaF}_3$ ,” *Energy*, 1995.
- [10] G. F. Imbusch and R. Kopelman, “Optical Spectroscopy of Electronic Centers in Solids,” in *Topics in Applied Physics*, W. M. Yen and P. M. Selzer, Eds. Springer-Verlag, 1989, pp. 1–38.
- [11] E. Cantelar, M. Marin-Dobrincic, T. Jardiel, A. C. Caballero, and F. Cusso, “Judd-Ofelt analysis of powder samples:  $\text{LiNbO}_3\text{:Er}^{3+}$  submicron-sized particles as a model case,” *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 41, pp. 122–125, 2015.
- [12] L. Ozawa, “Determination of self-concentration quenching mechanisms of rare earth luminescence from intensity measurements on powdered phosphor screen,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, pp. 106–109, 1979.
- [13] L. Li *et al.*, “Double perovskite  $\text{LiLaMgWO}_6\text{:Eu}^{3+}$  novel red-emitting phosphors for solid state lighting: Synthesis, structure and photoluminescent properties,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 2, pp. 2720–2729, 2017.

- [14] F. Auzel, "Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 1, pp. 139–173, 2004.
- [15] J. Zhou, Z. Liu, and F. Li, "Upconversion nanophosphors for small-animal imaging," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 3, pp. 1323–1349, 2012.
- [16] M. Haase and H. Schäfer, "Upconverting nanoparticles," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 26, pp. 5808–5829, 2011.
- [17] J. C. Boyer, M. P. Manseau, J. I. Murray, and F. C. J. M. Van Veggel, "Surface modification of upconverting NaYF<sub>4</sub> nanoparticles with PEG-phosphate ligands for NIR (800 nm) biolabeling within the biological window," *Langmuir*, vol. 26, no. 2, pp. 1157–1164, 2010.
- [18] S. V. Eliseeva and J.-C. G. Bünzli, "Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 189–227, 2010.
- [19] R. Arppe *et al.*, "Quenching of the upconversion luminescence of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> and NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> nanophosphors by water: the role of the sensitizer Yb<sup>3+</sup> in non-radiative relaxation," *Nanoscale*, vol. 7, no. 27, pp. 11746–11757, 2015.
- [20] A. M. Smith, M. C. Mancini, and S. Nie, "Second window for in vivo imaging," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, p. 710, Nov. 2009.
- [21] D. Jaque and F. Vetrone, "Luminescence nanothermometry," *Nanoscale*, vol. 4, pp. 4301–4326, 2012.
- [22] U. Rocha *et al.*, "Neodymium-Doped LaF<sub>3</sub> Nanoparticles for Fluorescence Bioimaging in the Second Biological Window," *Small*, vol. 10, no. 6, pp. 1141–1154, Oct. 2013.
- [23] U. Rocha *et al.*, "Subtissue Thermal Sensing Based on Neodymium-Doped LaF<sub>3</sub> Nanoparticles," *ACS Nano*, vol. 7, no. 2, pp. 1188–1199, Feb. 2013.
- [24] E. N. Cerón *et al.*, "Hybrid Nanostructures for High-Sensitivity Luminescence Nanothermometry in the Second Biological Window," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 32, pp. 4781–4787, Jul. 2015.
- [25] C. Wu *et al.*, "In vivo far-red luminescence imaging of a biomarker based on BRET from Cypridina bioluminescence to an organic dye," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 106, no. 37, pp. 15599–15603, 2009.
- [26] J. M. de Mendivil, G. Lifante, M. C. Pujol, M. Aguiló, F. Díaz, and E. Cantelar, "Judd–Ofelt analysis and transition probabilities of Er<sup>3+</sup> doped KY<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>Gd<sub>x</sub>Luy(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystals," *J. Lumin.*, vol. 165, pp. 153–158, 2015.
- [27] S. F. León-Luis, U. R. Rodríguez-Mendoza, I. R. Martín, E. Lalla, and V. Lavín, "Effects

- of Er<sup>3+</sup> concentration on thermal sensitivity in optical temperature fluorotellurite glass sensors,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 176, pp. 1167–1175, 2013.
- [28] M. A. Hernández-Rodríguez, A. D. Lozano-Gorrín, V. Lavín, U. R. Rodríguez-Mendoza, I. R. Martín, and F. J. Manjón, “Analysis of the upconversion emission of yttrium orthoaluminate nano-perovskite co-doped with Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> ions for thermal sensing applications,” *J. Lumin.*, vol. 202, no. May, pp. 316–321, 2018.
- [29] C. D. S. Brites, S. Balabhadra, and L. D. Carlos, “Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry,” *Adv. Opt. Mater.*, no. December, p. 1801239, 2018.
- [30] M. Tardío, R. González, R. Ramírez, and E. Alves, “Electrical conductivity in undoped  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals implanted with Mg ions,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 266, no. 12–13, pp. 2932–2935, 2008.
- [31] B. Savoini, M. M. Tardío, R. Ramírez, and E. Alves, “Surface morphology, thermal and electrical conductivity of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals implanted with Au and Ag ions,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 286, pp. 184–189, 2012.
- [32] M. Tardío, I. Colera, R. Ramírez, and E. Alves, “Effects of Mg-ion implantation in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mg crystals: Electrical conductivity and electronic structure changes,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 268, no. 19, pp. 2874–2877, 2010.
- [33] F. C. Chiu, “A review on conduction mechanisms in dielectric films,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, 2014.
- [34] A. K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids*. London: Chelsea Dielectrics Press, 1983.
- [35] C. T. Butler, “Room-temperature deformation luminescence in alkali halides,” *Phys. Rev.*, vol. 141, no. 2, pp. 750–757, 1966.
- [36] M. Jubera Caro, “Guías de onda en LiNbO<sub>3</sub> por irradiación con iones de alta energía. Optimización y aplicaciones,” Universidad Autónoma de Madrid, 2014.
- [37] A. García Navarro, “Irradiación con iones pesados de alta energía en dieléctricos para aplicaciones fotónicas: guías de onda en LiNbO<sub>3</sub>,” Universidad Autónoma de Madrid, 2007.
- [38] K. Arbi, J. Rojo, and J. Sanz, “Lithium mobility in titanium based Nasicon Li<sub>1+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and LiTi<sub>2-x</sub>Zr<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> materials followed by NMR and impedance spectroscopy,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 13–15, pp. 4215–4218, 2007.

- [39] P. Knauth, "Inorganic solid Li ion conductors: An overview," *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 14–16, pp. 911–916, 2009.
- [40] J. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries.," *Nature*, vol. 414, pp. 359–367, 2001.
- [41] R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, "Fast lithium ion conduction in garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, no. 41, pp. 7778–7781, 2007.
- [42] R. Wagner *et al.*, "Crystal Structure of Garnet-Related Li-Ion Conductor  $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ : Fast Li-Ion Conduction Caused by a Different Cubic Modification?," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 6, pp. 1861–1871, 2016.
- [43] J. Percival, E. Kendrick, and P. R. Slater, "Synthesis and conductivities of the garnet-related Li ion conductors,  $\text{Li}_5\text{Ln}_3\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu)," *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 27–32, pp. 1666–1669, 2008.
- [44] V. Thangadurai, H. Kaack, and W. J. F. Weppner, "Novel fast lithium ion conduction in garnet-type  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  (M = Nb, Ta)," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 3, pp. 437–440, 2003.
- [45] D. Mazza, "Remarks on a ternary phase in the  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Me}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$  system (Me=Nb, Ta)," *Mater. Lett.*, vol. 7, no. 5, pp. 205–207, 1988.
- [46] H. Hyooma and K. Hayashi, "Crystal structures of  $\text{La}_3\text{Li}_5\text{M}_2\text{O}_{12}$  (M=Nb, Ta)," *Mater. Res. Bull.*, vol. 23, no. 10, pp. 1399–1407, 1988.
- [47] D. Pinzaru and V. Thangadurai, "Synthesis, Structure and Li Ion Conductivity of Garnet-like  $\text{Li}_{5+2x}\text{La}_3\text{Nb}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ )," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 14, pp. A2060–A2067, 2014.
- [48] W. H. Kan, L. Truong, and V. Thangadurai, "Effect of V-doping on the structure and conductivity of garnet-type  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ," *Ionics (Kiel)*, vol. 21, no. 2, pp. 373–379, 2014.
- [49] W. Khan and A. H. Reshak, "Specific features of  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  (M = Nb, Ta) single crystals: Electrolyte for solid states batteries," *Sci. Adv. Mater.*, vol. 6, no. 8, pp. 1–11, 2014.
- [50] E. J. Cussen, "Structure and ionic conductivity in lithium garnets," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 25, p. 5167, 2010.
- [51] L. Truong, M. Howard, O. Clemens, K. S. Knight, P. R. Slater, and V. Thangadurai, "Facile proton conduction in  $\text{H}^+/\text{Li}^+$  ion-exchanged garnet-type fast Li-ion conducting



- Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 43, p. 13469, 2013.
- [52] V. Thangadurai, D. Pinzarú, S. Narayanan, and A. K. Baral, “Fast Solid-State Li Ion Conducting Garnet-Type Structure Metal Oxides for Energy Storage,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 2, pp. 292–299, 2015.
- [53] J. M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa, J. Rams, R. Müller, and E. Diéguez, “Hydrogen in lithium niobate,” *Adv. Phys.*, vol. 45, no. 5, pp. 349–392, Oct. 1996.
- [54] L. Kovács, M. Wohlecke, A. Jovanović, K. Polgár, and S. Kapphan, “Infrared absorption study of the OH vibrational band in LiNbO<sub>3</sub> crystals,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 52, no. 6, pp. 797–803, 1991.
- [55] N. Vijaya *et al.*, “Optical characterization of Er<sup>3+</sup>-doped zinc fluorophosphate glasses for optical temperature sensors,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 186, no. SEPTEMBER 2013, pp. 156–164, 2013.
- [56] S. Geller, “Crystal chemistry of the garnets,” *Zeitschrift für Krist. - New Cryst. Struct.*, vol. 125, pp. 1–47, 1967.
- [57] Ł. Dobrzycki, E. Bulska, D. A. Pawlak, Z. Frukacz, and K. Woźniak, “Structure of YAG crystals doped/substituted with erbium and ytterbium,” *Inorg. Chem.*, vol. 43, no. 24, pp. 7656–7664, 2004.
- [58] J. A. Cape, “Photochemically Produced Color Centers in KCl and KBr,” *Phys. Rev.*, vol. 122, no. 1, pp. 18–25, 1961.
- [59] L. Gomes and S. P. Morato, “Resonant OH- photodissociation in alkali halide crystals,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 55, no. 14, pp. 8743–8754, 1997.
- [60] G. Blasse, “Luminescence of Lithium Niobate (LiNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>),” *Phys. Status Solidi a*, vol. 99, pp. 1–4, 1973.
- [61] G. Blasse, “Luminescence and energy transfer,” *Struct. Bond.*, vol. 42, 1980.
- [62] X. Zhang, F. Meng, H. Wei, and H. J. Seo, “Eu<sup>3+</sup> luminescence in novel garnet-type Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 4, pp. 4063–4067, 2013.
- [63] Y. J. Hsiao *et al.*, “Structure and luminescent properties of LaNbO<sub>4</sub> synthesized by sol-gel process,” *J. Lumin.*, vol. 126, no. 2, pp. 866–870, 2007.
- [64] Y. J. Hsiao, Y. S. Chang, G. J. Chen, and Y. H. Chang, “Synthesis and the luminescent properties of CdNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> oxides by sol-gel process,” *J. Alloys Compd.*, vol. 471, no. 1–2, pp. 259–262, 2009.
- [65] J. Huang, L. Zhou, Z. Liang, F. Gong, J. Han, and R. Wang, “Promising red phosphors LaNbO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> for LED solid-state lighting application,” *J. Rare Earths*, vol. 28,

- no. 3, pp. 356–360, 2010.
- [66] B. M. van der Ende, L. Aarts, and A. Meijerink, “Lanthanide ions as spectral converters for solar cells,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 47, p. 11081, 2009.
  - [67] H. Q. Wang, M. Batentschuk, A. Osvet, L. Pinna, and C. J. Brabec, “Rare-earth ion doped up-conversion materials for photovoltaic applications,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 22–23, pp. 2675–2680, 2011.
  - [68] S. A. Hilderbrand, F. Shao, C. Salthouse, U. Mahmood, and R. Weissleder, “Upconverting luminescent nanomaterials: application to in vivo bioimaging,” *Chem. Commun.*, no. 28, p. 4188, 2009.
  - [69] X. Meng, C. Liu, F. Wu, and J. Li, “Strong up-conversion emissions in ZnO:Er<sup>3+</sup>, ZnO:Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> nanoparticles and their surface modified counterparts,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 358, no. 2, pp. 334–337, 2011.
  - [70] J. F. Philipps, T. Töpfer, H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, and R. Sauerbrey, “Spectroscopic and lasing properties of Er<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup>-doped fluoride phosphate glasses,” *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 72, no. 4, pp. 399–405, 2001.
  - [71] J. P. C. do Nascimento *et al.*, “Temperature-, power-, and concentration-dependent two and three photon upconversion in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped lanthanum ortho-niobate phosphors,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 72, pp. 68160–68169, 2016.
  - [72] K. W. Krämer, “Resonance in Er<sup>3+</sup> upconversion excitation,” *J. Lumin.*, vol. 189, pp. 78–83, 2017.
  - [73] Z. Xia, J. Li, Y. Luo, and L. Liao, “Comparative Investigation of Green and Red Upconversion Luminescence in Er<sup>3+</sup> Doped and Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> Codoped LaOCl,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 10, pp. 3229–3234, 2012.
  - [74] H. Guo, N. Dong, M. Yin, W. Zhang, L. Lou, and S. Xia, “Green and red upconversion luminescence in Er<sup>3+</sup>-doped and Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped SrTiO<sub>3</sub> ultrafine powders,” *J. Alloys Compd.*, vol. 415, no. 1–2, pp. 280–283, 2006.
  - [75] R. R. Gonçalves *et al.*, “Infrared-to-visible CW frequency upconversion in erbium activated silica-hafnia waveguides prepared by sol-gel route,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 322, no. 1–3, pp. 306–310, 2003.
  - [76] T. Catunda, L. Nunes, A. Florez, and Y. Messaddeq, “Spectroscopic properties and upconversion mechanisms in-doped fluorindate glasses,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 53, no. 10, pp. 6065–6070, 1996.
  - [77] B. R. Reddy and P. Venkateswarlu, “Infrared to visible energy upconversion in Er<sup>3+</sup>-

- doped oxide glass,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, no. 11, pp. 1327–1329, 1994.
- [78] J. W. Stouwdam, G. A. Hebbink, J. Huskens, and F. C. J. M. Van Veggel, “Lanthanide-Doped Nanoparticles with Excellent Luminescent Properties in Organic Media,” *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 24, pp. 4604–4616, 2003.
- [79] S. Shionoya, W. M. Yen, and H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*. CRC Press, 2006.
- [80] D. Hreniak, A. Speghini, M. Bettinelli, and W. Strek, “Spectroscopic investigations of nanostructured LiNbO<sub>3</sub> doped with Eu<sup>3+</sup>,” *J. Lumin.*, vol. 119–120, no. SPEC. ISS., pp. 219–223, 2006.
- [81] M. J. Weber, “Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of Er<sup>3+</sup> in LaF<sub>3</sub>,” *Phys. Rev.*, vol. 157, no. 2, pp. 262–272, 1967.
- [82] L. A. Riseberg and H. W. Moos, “Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in Crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 174, no. 2, pp. 429–438, 1968.
- [83] L. R. P. Kassab, W. G. Hora, W. Lozano B., M. A. S. de Oliveira, and G. S. Maciel, “Optical properties of Er<sup>3+</sup> doped GeO<sub>2</sub>-PbO glass: Effect of doping with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,” *Opt. Commun.*, vol. 269, no. 2, pp. 356–361, 2007.
- [84] O. Toma and S. Georgescu, “Judd-Ofelt analysis of Er<sup>3+</sup> ions in calcium lithium niobium gallium garnet,” *J. Lumin.*, vol. 147, pp. 259–264, 2014.
- [85] C. K. Jørgensen and R. Reisfeld, “Judd-Ofelt parameters and chemical bonding,” *J. Less-Common Met.*, vol. 93, no. 1, pp. 107–112, 1983.
- [86] C. Webb and J. Jones, *Handbook of Laser Technology and Applications*. Bristol CRC Press, 2004.
- [87] S. Georgescu, A. Stefan, O. Toma, and A. M. Voiculescu, “Judd-Ofelt analysis of Ho<sup>3+</sup> doped in ceramic CaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,” *J. Lumin.*, vol. 162, pp. 174–179, 2015.
- [88] W. Massa, *Crystal Structure Determination*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [89] S. Georgescu *et al.*, “Excited-state-absorption in low concentrated Er:YAG crystals for pulsed and cw pumping,” *J. Lumin.*, vol. 93, no. 4, pp. 281–292, 2001.
- [90] Q. Y. Wang, S. Y. Zhang, and Y. Q. Jia, “Effect of the concentration of the parameters of Er:YAG crystals,” *J. Alloys Compd.*, vol. 202, pp. 1–5, 1993.
- [91] D. K. Sardar, S. Chandrasekharan, K. L. Nash, and J. B. Gruber, “Optical intensity analyses of Er<sup>3+</sup>:YAlO<sub>3</sub>,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 2, 2008.
- [92] A. A. Kaminskii, A. G. Petrosyan, G. A. Denisenko, T. I. Butaeva, V. A. Fedorov, and S. E. Sarkisov, “Spectroscopic Properties and 3  $\mu$ m stimulated Emission of Er<sup>3+</sup> Ions in the (Y<sub>1-x</sub>Er<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and (Lu<sub>1-x</sub>Er<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Garnet Crystal Systems,” *Phys. Status*

- Solidi a*, vol. 71, pp. 291–312, 1982.
- [93] P. Le Boulanger, J. L. Doualan, S. Girard, J. Margerie, and R. Moncorge, “Excited-state absorption spectroscopy of Er<sup>3+</sup>-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, YVO<sub>4</sub>, and phosphate glass,” *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 16, pp. 380–390, 1999.
  - [94] W. F. Krupke, M. D. Shinn, J. E. Marion, J. A. Caird, and S. E. Stokowski, “Spectroscopic, optical, and thermomechanical properties of neodymium- and chromium-doped gadolinium scandium gallium garnet,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 3, no. 1, p. 102, 1986.
  - [95] J. Amin, B. Dussardier, T. Schweizer, and M. Hempstead, “Spectroscopic analysis of Er<sup>3+</sup> transitions in lithium niobate,” *J. Lumin.*, vol. 69, no. 1, pp. 17–26, 1996.
  - [96] W. F. Krupke, “Radiative transition probabilities within the 4f<sup>3</sup> ground configuration of Nd: YAG,” *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 7, no. 4, pp. 153–159, 1971.
  - [97] P. A. Loiko *et al.*, “Judd-Ofelt analysis and stimulated-emission cross-sections for highly doped (38 at%) Er:YSGG laser crystal,” *J. Lumin.*, vol. 171, pp. 226–233, 2016.
  - [98] D. K. Sardar *et al.*, “Judd-Ofelt analysis of the Er<sup>3+</sup> (4f<sup>11</sup>) absorption intensities in Er<sup>3+</sup>-doped garnets,” *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 5, pp. 2602–2607, 2003.
  - [99] I. A. Belova *et al.*, “Intensity of the f-f transitions of Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, and Tm<sup>3+</sup> rare-earth ions in calcium niobium gallium garnet crystals,” *Phys. Solid State*, vol. 50, no. 9, pp. 1611–1618, 2008.
  - [100] W. Weber, “Lattice Dynamics of Transition-Metal Carbides,” *Phys. Rev. B*, vol. 8, no. 11, pp. 5082–5092, 1973.
  - [101] L. Cai and J. C. Nino, “Structure and dielectric properties of Ln<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> (Ln = Nd, Gd, Dy, Er, Yb and Y),” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, pp. 3971–3976, 2007.
  - [102] R. Abe, M. Higashi, K. Sayama, Y. Abe, and H. Sugihara, “Photocatalytic Activity of R<sub>3</sub>MO<sub>7</sub> and R<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (R = Y, Gd, La; M = Nb, Ta) for Water Splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 5, pp. 2219–2226, 2006.
  - [103] M. Wakeshima, H. Nishimine, and Y. Hinatsu, “Crystal structures and magnetic properties of rare earth tantalates RE<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> (RE = rare earths),” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 23, pp. 4103–4120, 2004.
  - [104] N. Preux *et al.*, “La<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> derivatives with Weberite structure type: Possible electrolytes for solid oxide fuel cells and high temperature electrolyzers,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 13, no. 11, pp. 1351–1358, 2010.
  - [105] K. Kato, K. Toyoura, A. Nakamura, and K. Matsunaga, “First-principles analysis on

- proton diffusivity in  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ ,” *Solid State Ionics*, vol. 262, pp. 472–475, 2014.
- [106] L. T. Francis, P. P. Rao, M. Thomas, S. K. Mahesh, V. R. Reshmi, and V. D. S. Thampi, “New orange-red emitting phosphor  $\text{La}_3\text{NbO}_7\text{:Eu}^{3+}$  under blue excitation,” *Mater. Lett.*, vol. 81, pp. 142–144, 2012.
- [107] T. Linda Francis, P. Prabhakar Rao, S. K. Mahesh, T. S. Sreena, and S. Parvathi Babu, “Effect of host structure on the photoluminescence properties of  $\text{Ln}_3\text{TaO}_7\text{:Eu}^{3+}$  red phosphors,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 52, pp. 134–143, 2016.
- [108] H. J. Rossell, “Fluorite-related phases  $\text{Ln}_3\text{MO}_7$ , Ln = Rare-earth, Y or Sc, M = Nb, Sb or Ta. III. Structure of the non-stoichiometric  $\text{Y}_3\text{TaO}_7$  phase,” *J. Solid State Chem.*, vol. 27, no. 3, pp. 287–292, 1979.
- [109] H. P. Rooksby and E. A. D. White, “Rare-Earth Niobates and Tantalates of Defect Fluorite- and Weberite-Type Structures,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 47, no. 2, pp. 94–96, 1964.
- [110] L. Cai and J. C. Nino, “Complex ceramic structures. I. Weberites,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 65, no. 3, pp. 269–290, 2009.
- [111] L. Cai and J. C. Nino, “Synchrotron and neutron powder diffraction study of phase transition in weberite-type  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  and  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ ,” *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 8, pp. 2263–2271, 2011.
- [112] K. P. F. Siqueira *et al.*, “Synchrotron X-ray diffraction and Raman spectroscopy of  $\text{Ln}_3\text{NbO}_7$  (Ln=La, Pr, Nd, Sm-Lu) ceramics obtained by molten-salt synthesis,” *J. Solid State Chem.*, vol. 209, pp. 63–68, 2014.
- [113] A. Kahn-Harari, L. Mazerolles, D. Michel, and F. Robert, “Structural Description of  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ ,” *J. Solid State Chem.*, vol. 116, pp. 103–106, 1995.
- [114] L. Dai, Q. Xu, S. Z. Zhu, and L. Liu, “Preparation of Ultra-Fine  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  Powder by Solid State Reaction,” *Key Eng. Mater.*, vol. 512–515, pp. 158–161, 2012.
- [115] C. de la Torre-Gamarra *et al.*, “Interplay between humidity, temperature and electrical response of a conductivity sensor based on a  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$  double perovskite,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 13, pp. 5430–5442, 2018.
- [116] A. Egaña, M. Tardío, C. de la Torre-Gamarra, A. Várez, E. Cantelar, and J. E. Muñoz Santiuste, “Spectroscopy and Judd-Ofelt analysis of  $\text{Er}^{3+}$  ions in  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  garnet-type ceramic powder,” *J. Lumin.*, vol. 202, no. February, pp. 232–238, 2018.
- [117] A. Renuka Devi and C. K. Jayasankar, “Optical properties of  $\text{Er}^{3+}$  ions in lithium borate glasses and comparative energy level analyses of  $\text{Er}^{3+}$  ions in various glasses,” *J. Non.*

- Cryst. Solids*, vol. 197, no. 2–3, pp. 111–128, 1996.
- [118] A. C. Lira, I. Camarillo, E. Camarillo, F. Ramos, M. Flores, and U. Caldiño, “Spectroscopic characterization of  $\text{Er}^{3+}$  transitions in  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, pp. 5926–5936, 2004.
- [119] S. F. León-Luis, U. R. Rodríguez-Mendoza, E. Lalla, and V. Lavín, “Temperature sensor based on the  $\text{Er}^{3+}$ -green upconverted emission in a fluorotellurite glass,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 158, no. 1, pp. 208–213, 2011.
- [120] X. Wang, Q. Liu, Y. Bu, C.-S. Liu, T. Liu, and X. Yan, “Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 105, pp. 86219–86236, 2015.
- [121] Y. Guo, D. Wang, and Y. He, “Fabrication of highly porous  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Ho,Yb}$  ceramic and its thermometric applications,” *J. Alloys Compd.*, vol. 741, pp. 1158–1162, 2018.
- [122] H. Huang *et al.*, “Enhanced Anti-Stokes luminescence in  $\text{LaNbO}_4\text{:Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  /  $\text{Ho}^{3+}$  /  $\text{Tm}^{3+}$ ) with abundant color,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 27, pp. 16777–16786, 2017.
- [123] S. F. León-Luis, U. R. Rodríguez-Mendoza, P. Haro-González, I. R. Martín, and V. Lavín, “Role of the host matrix on the thermal sensitivity of  $\text{Er}^{3+}$  luminescence in optical temperature sensors,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 174, pp. 176–186, 2012.
- [124] M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, H. U. Güdel, and M. P. Hehlen, “Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 61, no. 5, pp. 3337–3346, 2000.
- [125] R. J. D. Tilley, *Perovskites. Structure-Property Relationships*. Cardiff: Wiley, 2016.
- [126] C. Artini, “Crystal chemistry, stability and properties of interlanthanide perovskites: A review,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 2, pp. 427–440, 2017.
- [127] A. M. Srivastava, H. A. Comanzo, and M. G. Brik, “Luminescence of  $\text{Bi}^{3+}$  in the double perovskite,  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ ,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 75, pp. 809–813, 2018.
- [128] A. M. Srivastava, H. A. Comanzo, and M. G. Brik, “The nature of  $\text{Bi}^{3+}$  luminescence in the double perovskite,  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$ ,” *J. Lumin.*, vol. 192, no. July, pp. 620–625, 2017.
- [129] J. Liang, S. Zhao, X. Yuan, and Z. Li, “A novel double perovskite tellurate  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Sr}_2\text{MgTeO}_6$  red-emitting phosphor with high thermal stability,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 101, pp. 451–456, 2018.
- [130] Q. Liu, L. Wang, W. Huang, X. Li, M. Yu, and Q. Zhang, “Thermally stable double perovskite  $\text{CaLaMgSbO}_6\text{:Eu}^{3+}$  phosphors as a tunable LED-phosphor material,” *Ceram.*

- Int.*, vol. 44, no. 2, pp. 1662–1667, 2018.
- [131] Q. Liu, L. Wang, W. Huang, L. Zhang, M. Yu, and Q. Zhang, “Enhanced luminescence properties of double perovskite (Ba, Sr)LaMgSbO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup>+phosphors based on composition modulation,” *J. Alloys Compd.*, vol. 717, pp. 156–163, 2017.
- [132] Y. Zhang, X. Zheng, T. Zhang, L. Gong, S. Dai, and Y. Chen, “Humidity sensing properties of the sensor based on Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> powder,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 147, pp. 180–184, 2010.
- [133] Y. He, X. Liu, R. Wang, and T. Zhang, “An Excellent Humidity Sensor with Rapid Response Based on BaTiO<sub>3</sub> Nanofiber via Electrospinning,” *Sens. Lett.*, vol. 9, pp. 262–265, 2011.
- [134] Z. Imran *et al.*, “Excellent humidity sensing properties of cadmium titanate nanofibers,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 1, pp. 457–462, 2013.
- [135] J. Tortelier and P. Gougeon, “La<sub>2</sub>LiMoO<sub>6</sub>,” *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 52, no. 3, pp. 500–502, 1996.
- [136] K. V. Dabre, K. Park, and S. J. Dhoble, “Synthesis and photoluminescence properties of microcrystalline Sr<sub>2</sub>ZnWO<sub>6</sub>:RE<sup>3+</sup> (RE = Eu, Dy, Sm and Pr) phosphors,” *J. Alloys Compd.*, vol. 617, pp. 129–134, 2014.
- [137] M. Inokuti and F. Hirayama, “Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence,” *J. Chem. Phys.*, vol. 43, no. 6, pp. 1978–1989, 1965.
- [138] W. . Leo, *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*. Springer-Verlag, 1987.
- [139] F. Agulló-López, A. Climent-Font, A. Muñoz-Martín, J. Olivares Villegas, and A. Zucchiatti, “Ion beam modification of dielectric materials in the electronic excitation regime: Cumulative and exciton models,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 76, pp. 1–58, 2015.
- [140] L. Thomé *et al.*, “Radiation effects in nuclear materials: Role of nuclear and electronic energy losses and their synergy,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 307, pp. 43–48, 2013.
- [141] J. F. Ziegler and J. P. Biersack, “The Stopping and Range of Ions in Matter,” in *Treatise on Heavy-Ion Science*, D. A. Bromley, Ed. Boston, MA: Springer US, 1985, pp. 93–129.
- [142] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon Press, 1985.
- [143] B. T. Matthias, “New Ferroelectric Crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 75, no. 11, p. 1771, Jun. 1949.

- [144] A. A. BALLMAN, “Growth of Piezoelectric and Ferroelectric Materials by the Czochralski Technique,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 48, no. 2, pp. 112–113, 1965.
- [145] R. Weis and T. Gaylord, “Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure R,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 37, no. 4, pp. 191–203, 1985.
- [146] J. Olivares, G. García, F. Agulló-López, F. Agulló-Rueda, A. Kling, and J. C. Soares, “Generation of amorphous surface layers in LiNbO<sub>3</sub> by ion-beam irradiation: Thresholding and boundary propagation,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 81, no. 7, pp. 1465–1469, 2005.
- [147] J. Olivares *et al.*, “Nonlinear optical waveguides generated in lithium niobate by swift-ion irradiation at ultralow fluences,” *Opt. Lett.*, vol. 32, no. 17, pp. 2587–2589, 2007.
- [148] J. Villarroel, M. Carrascosa, a. García-Cabañes, O. Caballero-Calero, M. Crespillo, and J. Olivares, “Photorefractive response and optical damage of LiNbO<sub>3</sub> optical waveguides produced by swift heavy ion irradiation,” *Appl. Phys. B*, vol. 95, no. 3, pp. 429–433, 2009.
- [149] A. El Bachiri, F. Bennani, and M. Bousselamti, “Dielectric and electrical properties of LiNbO<sub>3</sub> ceramics,” *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 4, no. 1, pp. 46–54, 2016.
- [150] M. N. Palatnikov, V. a. Sandler, a. V. Yatsenko, N. V. Sidorov, S. V. Evdokimov, and O. V. Makarova, “Anisotropic electrical conductivity and dielectric properties of LiTaO<sub>3</sub> crystals in the temperature range 290–900 K,” *Inorg. Mater.*, vol. 51, no. 7, pp. 685–695, 2015.
- [151] N. F. Mott and E. A. Davies, *Electronic processes in non-crystalline materials*. Clarendon: Oxford, 1979.
- [152] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*. London: Taylor & Francis, 1990.
- [153] A. L. Efros and B. I. Shklovskii, “Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 8, no. 4, pp. 1–4, 1975.
- [154] B. I. Shklovskii and A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Berlin: Springer, 1984.
- [155] M. M. Fogler, S. Teber, and B. I. Shklovskii, “Variable-range hopping in quasi-one-dimensional electron crystals,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 69, no. 3, pp. 1–18, 2004.
- [156] C. Jacobini, *Theory of Electron Transport in Semiconductors*. Berlin: Springer-Verlag, 2010.
- [157] V. I. Meshakin and T. Tanabe, “On the mechanism for dose rate dependence of stationary



- luminescence of F and F<sup>+</sup> centres excited by electron beam in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 297, no. 2, pp. 149–152, 2001.
- [158] K. S. Jheeta, D. C. Jain, R. Kumar, F. Singh, and K. B. Garg, “Photoluminescence study of swift heavy ion (SHI) induced defect centers in sapphire,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 353, no. 3, pp. 190–192, 2006.
- [159] K. H. Lee and J. H. Crawford, “Additive coloration of sapphire,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 33, no. 4, pp. 273–275, 1978.
- [160] F. G. Will, H. G. DeLorenzi, and K. H. Janora, “Conduction Mechanism of Single-Crystal Alumina,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 2, pp. 295–304, 1992.
- [161] B. Savoini, R. González, J. V. Pinto, R. C. da Silva, and E. Alves, “Copper and cobalt nanocolloids in implanted MgO crystals,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 257, no. 1–2 SPEC. ISS., pp. 563–567, 2007.
- [162] J. V. Pinto, M. M. Cruz, R. C. Da Silva, E. Alves, R. González, and M. Godinho, “Magnetic nanoscale aggregates of cobalt and nickel in MgO single crystals,” *Eur. Phys. J. B*, vol. 45, no. 3, pp. 331–338, 2005.
- [163] C. W. White, C. J. McHargue, P. S. Sklad, L. A. Boatner, and G. C. Farlow, “Ion implantation and annealing of crystalline oxides,” *Mater. Sci. Reports*, vol. 4, no. 2, pp. 41–146, 1989.
- [164] E. Alves, M. F. Da Silva, J. C. Soares, T. Monteiro, J. Soares, and L. Santos, “Effect of crystal orientation on defect production and optical activation of Er-implanted sapphire,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 166, pp. 183–187, 2000.



## Anexo. Archivos .cif de los sistemas $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ , $\text{La}_3\text{NbO}_7$ y $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$

```
#=====
# CRYSTAL DATA  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 
#-----

data_VESTA_phase_1
  _chemical_name_common          "
  _cell_length_a                 12.79418
  _cell_length_b                 12.79418
  _cell_length_c                 12.79418
  _cell_angle_alpha              90
  _cell_angle_beta               90
  _cell_angle_gamma              90
  _space_group_name_H-M_alt      'I a -3 d'
  _space_group_IT_number         230

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_occupancy
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_adp_type
  _atom_site_B_iso_or_equiv
  _atom_site_type_symbol
  La      1.0  0.125000  0.000000  0.250000  Biso 1.000000 La
  Nb      1.0  0.000000  0.000000  0.000000  Biso 1.000000 Nb
  Li1     1.0  0.375000  0.000000  0.250000  Biso 1.000000 Li
  Li2     1.0  0.125000  0.682300  0.567300  Biso 1.000000 Li
  O       1.0  0.278710  0.106000  0.196210  Biso 1.000000 O
```

```

#=====
# CRYSTAL DATA La3NbO7
#-----

data_VESTA_phase_1
  _chemical_name_common      "
  _cell_length_a      11.16710
  _cell_length_b      7.62910
  _cell_length_c      7.75310
  _cell_angle_alpha      90
  _cell_angle_beta      90
  _cell_angle_gamma      90
  _space_group_name_H-M_alt  'C m c m'
  _space_group_IT_number    63

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_occupancy
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_adp_type
  _atom_site_B_iso_or_equiv
  _atom_site_type_symbol
Nb      1.0 0.000000 0.500000 0.000000 Biso 1.000000 Nb
La1     1.0 0.000000 0.000000 0.000000 Biso 1.000000 La
La2     1.0 0.225360 0.302580 0.250000 Biso 1.000000 La
O1      1.0 0.129500 0.320600 -0.036500 Biso 1.000000 O
O2      1.0 0.139600 0.028800 0.250000 Biso 1.000000 O
O3      1.0 0.000000 0.449110 0.250000 Biso 1.000000 O

```

```

#=====
# CRYSTAL DATA La2LiNbO6
#-----
data_VESTA_phase_1
  _chemical_name_common      "
  _cell_length_a             5.61612
  _cell_length_b             5.76653
  _cell_length_c             7.94102
  _cell_angle_alpha          90
  _cell_angle_beta           89.7242
  _cell_angle_gamma          90
  _space_group_name_H-M_alt   'P 21/n'
  _space_group_IT_number      14

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_occupancy
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_adp_type
  _atom_site_B_iso_or_equiv
  _atom_site_type_symbol
Nb   1.0 0.500000 0.000000 0.000000 Biso 0.577700 Nb
Li   1.0 0.000000 0.500000 0.000000 Biso 0.962000 Li
La   1.0 0.508527 0.551225 0.253625 Biso 0.615200 La
O1   1.0 0.213910 0.187710 -0.045937 Biso 0.954500 O
O2   1.0 0.311629 0.712479 -0.049526 Biso 0.828600 O
O3   1.0 0.406338 0.972918 0.238966 Biso 0.685400 O

```